

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-238165

(P2003-238165A)

(43) 公開日 平成15年8月27日 (2003.8.27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 1 G 53/00		C 0 1 G 53/00	A 4 G 0 4 8
// H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 5 0
4/58		4/58	

審査請求 有 請求項の数38 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2002-378538 (P2002-378538)  
(62) 分割の表示 特願2002-542738 (P2002-542738) の分割  
(22) 出願日 平成13年11月14日 (2001.11.14)  
(31) 優先権主張番号 特願2000-350307 (P2000-350307)  
(32) 優先日 平成12年11月16日 (2000.11.16)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)  
(31) 優先権主張番号 特願2001-282767 (P2001-282767)  
(32) 優先日 平成13年9月18日 (2001.9.18)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005810  
日立マクセル株式会社  
大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号  
(72) 発明者 上田 篤司  
大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内  
(72) 発明者 内富 和孝  
大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内  
(74) 代理人 110000040  
特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ

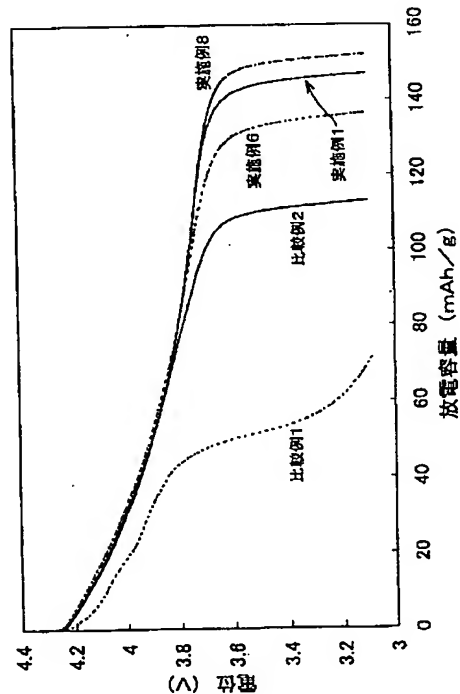
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム含有複合酸化物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 構造が安定で、充放電の可逆性および充放電サイクルに対する耐久性に優れ、体積当たりのエネルギー密度が高いリチウム含有複合酸化物およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 一般式  $\text{Li}_{1+x+\alpha} \text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2} \text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2} \text{M}_y \text{O}_2$  [ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  であって、MはCo、またはCoとTi、Cr、Fe、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素] で表される組成を有するリチウム含有複合酸化物とし、また、少なくともNiおよびMnを構成元素として含む複合化合物と、Liの化合物とを焼成するリチウム含有複合酸化物の製造方法とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式  $Li_{1+x+\alpha}Ni_{(1-x-y+\delta)/2}Mn_{(1-x-y-\delta)/2}MyO_2$  [ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  であって、MはCo、またはCoとTi、Cr、Fe、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素]で表される組成を有し、かつその真密度が  $4.55 \sim 4.95 \text{ g/cm}^3$  であることを特徴とするリチウム含有複合酸化物。

【請求項2】 一般式  $Li_{1+x+\alpha}Ni_{(1-x-y+\delta)/2}Mn_{(1-x-y-\delta)/2}MyO_2$  [ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  であって、MはCo、またはCoとTi、Cr、Fe、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素]で表される組成を有し、かつCuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定において、回折角  $2\theta$  が  $18^\circ$  付近に存在する(003)回折ピークと  $44^\circ$  付近に存在する(104)回折ピークの積算強度をそれぞれ  $I_{18}$  および  $I_{44}$  としたときに、その比  $I_{44}/I_{18}$  が  $0.9 < I_{44}/I_{18} \leq 1.2$  であることを特徴とするリチウム含有複合酸化物。

【請求項3】 前記一般式において、 $y > 0$  であり、MがCo、またはCoとAlである請求項1または2に記載のリチウム含有複合酸化物。

【請求項4】 前記一般式において、 $-0.015 \leq x+\alpha \leq 0.015$  である請求項1～3のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物。

【請求項5】 前記リチウム含有複合酸化物の真密度が  $4.7 \text{ g/cm}^3$  以上である請求項1～4のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物。

【請求項6】 NiとMnの量比が1:1である請求項1～5のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物。

【請求項7】 Mnの平均価数が3.3～4価である請求項1～6のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物。

【請求項8】 Mnの平均価数がほぼ4価である請求項7に記載のリチウム含有複合酸化物。

【請求項9】 Niの平均価数がほぼ2価である請求項1～8のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物。

【請求項10】 一般式  $Li_{1+x+\alpha}Ni_{(1-x-y+\delta)/2}Mn_{(1-x-y-\delta)/2}MyO_2$  [ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、 $0.2 < y \leq 0.4$ 、 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  であって、MはCo、またはCoとTi、Cr、Fe、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素]で表される組成を有し、かつその真密度が  $4.75 \sim 4.95 \text{ g/cm}^3$  であることを特徴とするリチウム含有複合酸化物。

【請求項11】 一般式  $Li_{1+x+\alpha}Ni_{(1-x-y+\delta)/2}Mn_{(1-x-y-\delta)/2}MyO_2$  [ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-$

$0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、 $0.2 < y \leq 0.4$ 、 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  であって、MはCo、またはCoとTi、Cr、Fe、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素]で表される組成を有し、かつCuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定において、回折角  $2\theta$  が  $18^\circ$  付近に存在する(003)回折ピークと  $44^\circ$  付近に存在する(104)回折ピークの積算強度をそれぞれ  $I_{18}$  および  $I_{44}$  としたときに、その比  $I_{44}/I_{18}$  が  $0.7 \leq I_{44}/I_{18} \leq 1$  であることを特徴とするリチウム含有複合酸化物。

【請求項12】 前記一般式において、MがCo、またはCoとAlである請求項10または11に記載のリチウム含有複合酸化物。

【請求項13】 前記一般式において、 $-0.015 \leq x+\alpha \leq 0.015$  である請求項10～12のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物。

【請求項14】 NiとMnの量比が1:1である請求項10～13のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物。

【請求項15】 Mnの平均価数が3.3～4価である請求項10～14のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物。

【請求項16】 Mnの平均価数がほぼ4価である請求項15に記載のリチウム含有複合酸化物。

【請求項17】 Niの平均価数がほぼ2価である請求項10～16のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物。

【請求項18】 一般式  $Li_{1+x+\alpha}Ni_{(1-x-y+\delta)/2}Mn_{(1-x-y-\delta)/2}MyO_2$  [ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、 $0.2 < y \leq 0.4$ 、 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  であって、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素]で表される組成を有し、Ni、MnおよびMの量比が1:1:1であるか、またはその近傍にあることを特徴とするリチウム含有複合酸化物。

【請求項19】 前記一般式において、MがCo、またはCoとAlである請求項18に記載のリチウム含有複合酸化物。

【請求項20】 前記リチウム含有複合酸化物が、少なくともNiおよびMnを構成元素として含む複合化合物または少なくともNi、MnおよびMを構成元素として含む複合化合物と、Liの化合物とを焼成することにより形成されたものである請求項1～19のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物。

【請求項21】 前記複合化合物が、酸化物および水酸化物から選ばれた1種である請求項20に記載のリチウム含有複合酸化物。

【請求項22】 少なくともNiおよびMnを構成元素として含む複合化合物と、Liの化合物とを所定の比率

で混合し、これを250～850℃の温度で0.5～30時間予備加熱し、さらに、前記予備加熱時の温度よりも高い焼成温度で焼成することにより、 $\text{LiNiO}_2$ と同じ層状構造の複合酸化物を形成することを特徴とするリチウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項23】 少なくともNiおよびMnを構成元素として含む複合化合物と、Liの化合物とを所定の比率で混合し、これを酸素を含む雰囲気中で250～850℃の温度で予備加熱し、さらに、前記予備加熱時の温度よりも高い焼成温度で焼成することにより、 $\text{LiNiO}_2$ と同じ層状構造の複合酸化物を形成することを特徴とするリチウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項24】 前記焼成温度が700～1100℃である請求項22または23に記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項25】 少なくともNiおよびMnを構成元素として含む複合化合物と、Liの化合物とを所定の比率で混合するにあたり、前記化合物を溶媒に分散してスラリー状にする請求項22～24のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項26】 酸素を含む雰囲気中で前記焼成を行うことを特徴とする請求項22～25のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項27】 前記リチウム含有複合酸化物が、一般式 $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-\delta)/2}\text{O}_2$ 〔ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ である〕で表される組成を有する請求項22～26のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項28】 少なくともNi、MnおよびM〔ただし、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素〕を構成元素として含む複合化合物と、Liの化合物とを所定の比率で混合し、これを250～850℃の温度で0.5～30時間予備加熱し、さらに、前記予備加熱時の温度よりも高い焼成温度で焼成することにより、 $\text{LiNiO}_2$ と同じ層状構造の複合酸化物を形成することを特徴とするリチウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項29】 少なくともNi、MnおよびM〔ただし、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素〕を構成元素として含む複合化合物と、Liの化合物とを所定の比率で混合し、これを酸素を含む雰囲気中で250～850℃の温度で予備加熱し、さらに、前記予備加熱時の温度よりも高い焼成温度で焼成することにより、 $\text{LiNiO}_2$ と同じ層状構造の複合酸化物を形成することを特徴とするリチウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項30】 前記焼成温度が700～1100℃である請求項28または29に記載のリチウム含有複合酸

化物の製造方法。

【請求項31】 少なくともNi、MnおよびMを構成元素として含む複合化合物と、Liの化合物とを所定の比率で混合するにあたり、前記化合物を溶媒に分散してスラリー状にする請求項28～30のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項32】 酸素を含む雰囲気中で前記焼成を行うことを特徴とする請求項28～31のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項33】 前記リチウム含有複合酸化物が、一般式 $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$ 〔ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、 $0 < y \leq 0.2$ 、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ であって、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素〕で表される組成を有する請求項28～32のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項34】 前記リチウム含有複合酸化物が、一般式 $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$ 〔ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、 $0.2 < y \leq 0.4$ 、 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ であって、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素〕で表される組成を有する請求項28～32のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項35】 前記Mnの平均価数を3.3～4価とする請求項22～34のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項36】 前記Mnの平均価数をほぼ4価とする請求項35に記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項37】 前記Niの平均価数をほぼ2価とする請求項22～36のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項38】 前記複合化合物が、酸化物および水酸化物から選ばれた1種である請求項22～37のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水二次電池の正極材料などに用いることのできるリチウム含有複合酸化物およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話やノート型パソコンなどのポータブル電子機器の発達や、電気自動車の実用化などに伴い、小型軽量でかつ高容量の二次電池が必要とされるようになってきた。現在、この要求に応える高容量二次電池として、 $\text{LiCoO}_2$ を正極に使い、炭素系材料を負極に用いたリチウム二次電池に代表される非水二次電池が商品化されている。前記リチウム二次電池はエ

エネルギー密度が高く、小型、軽量化が図れるということで、ポータブル電子機器の電源として注目されている。

【0003】このリチウム二次電池の正極材料として使用されている  $\text{LiCoO}_2$  は製造が容易であり、かつ取り扱いが容易なことから、好適な活物質として多用されている。しかしながら、 $\text{LiCoO}_2$  は希少金属である Co を原料として製造されるために、今後、資源不足が深刻になると予想される。また、コバルト自体の価格も高く、価格変動も大きいために、安価で供給の安定している正極材料の開発が望まれる。

【0004】このため、リチウム二次電池用の正極材料としては、 $\text{LiCoO}_2$  に代えて、リチウムマンガン酸化物系の材料が有望視されている。その中でも、スピネル型構造のリチウムマンガン酸化物である  $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  などが注目されており、特に  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  が Li に対して 4 V 付近の電圧領域で充放電が可能であることから、盛んに研究が行われている（例えば、特許文献 1、特許文献 2、特許文献 3、特許文献 4 参照。）。

【0005】

【特許文献 1】特開平 6-76824 号公報

【0006】

【特許文献 2】特開平 7-73883 号公報

【0007】

【特許文献 3】特開平 7-230802 号公報

【0008】

【特許文献 4】特開平 7-245106 号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】ところで、 $\text{LiCoO}_2$  の理論放電容量は  $274\text{mAh/g}$  であるが、深い充放電を行うと  $\text{LiCoO}_2$  が相変化を起こしてサイクル寿命に影響を与えるため、実際のリチウム二次電池において実用的な放電容量は  $125\sim 140\text{mAh/g}$  の範囲になる。

【0010】これに対して、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の理論放電容量は  $148\text{mAh/g}$  であるが、この  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  も  $\text{LiCoO}_2$  と同様に充放電中に相変化を起こし、また、負極活物質に炭素系材料を使用した場合には、炭素系材料の不可逆容量が大きいために、実際に電池とした場合に使用できる放電容量は  $90\sim 105\text{mAh/g}$  程度に減少してしまう。このことから明らかなように、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を正極活物質として使用する場合には、 $\text{LiCoO}_2$  を正極活物質として使用する場合よりも電池容量を大きくすることができない。

【0011】また、 $\text{LiCoO}_2$  の真密度が  $4.9\sim 5.1\text{g/cm}^3$  であるのに対し、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の真密度は  $4.0\sim 4.2\text{g/cm}^3$  とかなり低い値であり、正極活物質としての充填性を考えると、容量面でより一層不利を生じることになる。

【0012】さらに、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を正極活物質として

用いたリチウム二次電池では、充放電中における  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  自体の構造が不安定であるため、サイクル特性が  $\text{LiCoO}_2$  系電池よりも悪いという問題もある。

【0013】このような問題を解決するために、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  とは異なる構造を有する、 $\text{LiMnO}_2$  などの層状のリチウムマンガン酸化物を正極材料とする検討も行われている。ところが、本発明者らがこの酸化物について詳細な検討を行った結果、化合物の組成、特に Li および Mn 以外に酸化物を構成する元素の有無とその種類や量比、その酸化物が形成されるまでの過程などにより、その構造や特性などの物性が顕著に変化することをつきとめた。

【0014】例えば、スピネル型リチウムマンガン酸化物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) の組成が変動して、Mn の平均価数が 3 価に近づいた場合、上記酸化物の結晶構造に歪みが生じて立方晶のスピネル構造から正方晶へと相変化を起こし、 $\text{LiMnO}_2$  が形成される。この立方晶から正方晶への相変化は、リチウムに対して 3 V 付近の電位領域での充放電に伴い生じるため、4 V 近い電圧で充放電される上記リチウム二次電池と同様の使い方はできない。

【0015】また、Li と Mn の構成モル比 ( $\text{Li}/\text{Mn}$ ) を 1 とした場合には、3 価の Mn によるヤーン・テラー効果のために、 $\text{LiMnO}_2$  の結晶構造は斜方晶系を示す。

【0016】この化合物 ( $\text{LiMnO}_2$ ) は、Li 量比が  $0\sim 1.0$  の範囲で電気化学的に充放電が可能であり、理論上は約  $285\text{mAh/g}$  の放電容量となる。ところが、初期充電時に 4 価の Mn の割合が増えるにしたがい、スピネル型構造へと相転移が起こるため、初期の充放電曲線と 2 回目以降の充放電曲線が異なる形状を示すだけでなく、3.5 V 以上の電圧で放電を終止した場合の放電容量は、理論値よりもかなり減少する。さらに、充放電で Mn の移動を伴う構造変化を生じるため、サイクル耐久性に乏しく、また急速充放電ができないなどの問題を抱えている。

【0017】従って、 $\text{LiMnO}_2$  などの層状のリチウムマンガン酸化物を実用化するためには、結晶構造の安定化と、充放電での可逆性の向上による高容量化、充放電サイクルでの耐久性をはじめとした課題を解決する必要があった。

【0018】本発明は前記従来の問題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果なされたものであり、構造が安定で、充放電の可逆性および充放電サイクルに対する耐久性に優れ、体積当たりのエネルギー密度が高いリチウム含有複合酸化物を提供すること、さらに、これを正極に用いたサイクル特性などの耐久性に優れた非水二次電池を提供することを特徴とするものである。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$  [ただし

し、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x + \alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ であって、MはCo、またはCoとTi、Cr、Fe、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素で表される組成を有し、かつその真密度が $4.55 \sim 4.95 \text{ g/cm}^3$ であるリチウム含有複合酸化物を提供するものである。

【0020】あるいは、上記一般式で表される組成を有し、かつCuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定において、回折角 $2\theta$ が $18^\circ$ 付近に存在する(003)回折ピークと $44^\circ$ 付近に存在する(104)回折ピークの積算強度をそれぞれ $I_{18}$ および $I_{44}$ としたときに、その比 $I_{44}/I_{18}$ が $0.9 < I_{44}/I_{18} \leq 1.2$ であるリチウム含有複合酸化物を提供するものである。

【0021】また、本発明は、上記とは別の態様として、一般式 $\text{Li}_{1+x+\alpha} \text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2} \text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2} \text{M}_y \text{O}_2$ 〔ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x + \alpha \leq 0.05$ 、 $0.2 < y \leq 0.4$ 、 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ であって、MはCo、またはCoとTi、Cr、Fe、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素〕で表される組成を有し、かつその真密度が $4.75 \sim 4.95 \text{ g/cm}^3$ であるリチウム含有複合酸化物を提供するものである。

【0022】あるいは、上記一般式で表される組成を有し、かつCuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定において、回折角 $2\theta$ が $18^\circ$ 付近に存在する(003)回折ピークと $44^\circ$ 付近に存在する(104)回折ピークの積算強度をそれぞれ $I_{18}$ および $I_{44}$ としたときに、その比 $I_{44}/I_{18}$ が $0.7 \leq I_{44}/I_{18} \leq 1$ であるリチウム含有複合酸化物を提供するものである。

【0023】また、本発明は、さらに別の態様として、一般式 $\text{Li}_{1+x+\alpha} \text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2} \text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2} \text{M}_y \text{O}_2$ 〔ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x + \alpha \leq 0.05$ 、 $0.2 < y \leq 0.4$ 、 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ であって、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素〕で表される組成を有し、Ni、MnおよびMの量比が1:1:1であるか、またはその近傍にあるリチウム含有複合酸化物を提供するものである。

【0024】さらに、本発明は、上記リチウム含有複合酸化物を合成する方法として、以下の製造方法を提供するものである。

【0025】すなわち、少なくともNiおよびMnを構成元素として含む複合化合物と、Liの化合物とを所定の比率で混合し、これを $250 \sim 850^\circ\text{C}$ の温度で $0.5 \sim 30$ 時間予備加熱し、さらに、前記予備加熱時の温度よりも高い焼成温度で焼成することにより、 $\text{LiNiO}_2$ と同じ層状構造の複合酸化物を形成することと特徴とするリチウム含有複合酸化物の製造方法を提供する。

【0026】また、少なくともNiおよびMnを構成元素として含む複合化合物と、Liの化合物とを所定の比率で混合し、これを酸素を含む雰囲気中で $250 \sim 850^\circ\text{C}$ の温度で予備加熱し、さらに、前記予備加熱時の温度よりも高い焼成温度で焼成することにより、 $\text{LiNiO}_2$ と同じ層状構造の複合酸化物を形成することと特徴とするリチウム含有複合酸化物の製造方法を提供する。

【0027】また、少なくともNi、MnおよびM〔ただし、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素〕を構成元素として含む複合化合物と、Liの化合物とを所定の比率で混合し、これを $250 \sim 850^\circ\text{C}$ の温度で $0.5 \sim 30$ 時間予備加熱し、さらに、前記予備加熱時の温度よりも高い焼成温度で焼成することにより、 $\text{LiNiO}_2$ と同じ層状構造の複合酸化物を形成することと特徴とするリチウム含有複合酸化物の製造方法を提供する。

【0028】さらに、少なくともNi、MnおよびM〔ただし、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素〕を構成元素として含む複合化合物と、Liの化合物とを所定の比率で混合し、これを酸素を含む雰囲気中で $250 \sim 850^\circ\text{C}$ の温度で予備加熱し、さらに、前記予備加熱時の温度よりも高い焼成温度で焼成することにより、 $\text{LiNiO}_2$ と同じ層状構造の複合酸化物を形成することと特徴とするリチウム含有複合酸化物の製造方法を提供する。

【0029】

【発明の実施の形態】以下、発明の実施の形態により、本発明をより具体的に説明する。本発明のリチウム含有複合酸化物は、一般式 $\text{Li}_{1+x+\alpha} \text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2} \text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2} \text{M}_y \text{O}_2$ 〔ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x + \alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ であり、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ 〔ただし、 $0 \leq y \leq 0.2$ のとき〕または $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ 〔ただし、 $0.2 < y \leq 0.4$ のとき〕であって、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素〕で表され、少なくともNiとMnを構成元素として含有し、かつ、NiとMnの量比が1:1となる組成を中心とした、ごく限られた組成範囲の複合酸化物である。

【0030】本発明において、リチウム含有複合酸化物として、上記のような限られた組成範囲のみが選択されるのは以下の理由による。すなわち、リチウムマンガン酸化物では、前述したように、3価のMnの割合が多くなると、ヤーン・テラー効果のために結晶構造に歪みが生じて充放電の電位が低下するという問題が生じる。そのため、Mnの価数を4価に近い値とする必要があるが、4価のMnの割合が増えるにしたがい、スピネル型構造へと相転移が起こりやすくなるため、結晶構造の安

定化を実現することが必要とされる。

【0031】本発明者らは、上記課題に対しては、 $\text{LiMnO}_2$ に $\text{Li}$ を過剰に含有させて $\text{Mn}$ の平均価数を大きくするか、 $\text{LiMnO}_2$ の $\text{Mn}$ を、層状のリチウム含有複合酸化物を安定に構成できる元素、例えば $\text{Co}$ や $\text{Ni}$ などで置換することが有効であると考え、 $\text{Li}$ の量比、置換元素の種類およびその量比について詳細に検討した。

【0032】その結果、 $\text{Ni}$ と $\text{Mn}$ の量比が、 $1/2 : 1/2$ 、すなわち $1 : 1$ となる $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ の一般式で表される組成を基本として、 $\text{Ni}$ および $\text{Mn}$ がそれぞれ $x/2$ ずつ $\text{Li}$ で置換され、 $\text{Ni}$ と $\text{Mn}$ の量比が $1/2 : 1/2$ からそれぞれ $\delta/2$ および $-\delta/2$ だけずれ、 $\text{Li}$ の量比が $\alpha$ だけ幅を有し、かつ、 $\text{Ni}$ および $\text{Mn}$ がそれぞれ $y/2$ ずつ元素 $\text{M}$ （ただし、 $\text{M}$ は $\text{Ti}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ge}$ および $\text{Sn}$ からなる群より選択された1種以上の元素）で置換された組成、すなわち、一般式 $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$ （ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ であり、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ （ただし、 $0 \leq y \leq 0.2$ のとき）または $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ （ただし、 $0.2 < y \leq 0.4$ のとき）であって、 $\text{M}$ は $\text{Ti}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ge}$ および $\text{Sn}$ からなる群から選択された1種以上の元素）で表される組成範囲において、層状の結晶構造が安定化され、4V付近の電位領域での充放電の可逆性や充放電サイクルに対する耐久性に優れたリチウム含有複合酸化物が得られることがわかった。特に、 $y > 0$ である場合、すなわち、元素 $\text{M}$ が添加された場合に、より優れた特性を有するリチウム含有複合酸化物となることもわかった。

【0033】これは、リチウム含有複合酸化物中の $\text{Mn}$ の平均価数が4価近傍の値（およそ3.3～4価）をとること、充放電での $\text{Li}$ のドーピングおよび脱ドーピングの際に、結晶中の $\text{Mn}$ の移動が抑制されることなどによるものと思われる。なお、本発明においては、 $\text{Mn}$ の価数として、X線吸収分光（XAS）により測定した値を用いた。

【0034】また、上述したように、層状の構造を安定して有し、充放電の可逆性や充放電サイクルに対する耐久性に優れる、少なくとも $\text{Ni}$ および $\text{Mn}$ を構成元素として含むリチウム含有複合酸化物に対し、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いたX線回折測定を行うと、回折角 $2\theta$ が $18^\circ$ 付近および $44^\circ$ 付近には、 $\text{LiNiO}_2$ の（003）および（104）の回折ピークに相当する回折ピークがそれぞれ1本ずつ存在し、かつ、 $63^\circ \sim 66^\circ$ の範囲には、（108）および（110）の回折ピークに相当する2本の回折ピークが存在するなど、その回折パターンは $\text{LiNiO}_2$ と同様の特徴を有する単一相の複合酸化物であることがわかった。

【0035】さらに、回折パターンを詳細に検討した結果、上記 $18^\circ$ 付近および $44^\circ$ 付近の回折ピーク的面積、すなわち積分強度をそれぞれ $I_{18}$ および $I_{44}$ としたときに、その比 $I_{44}/I_{18}$ が、 $0.9 < I_{44}/I_{18} \leq 1.2$ （ただし、 $0 \leq y \leq 0.2$ のとき）、または $0.7 \leq I_{44}/I_{18} \leq 1$ （ただし、 $0.2 < y \leq 0.4$ のとき）であり、かつ、上記 $63^\circ \sim 66^\circ$ の範囲にある2本の回折ピークの回折角（ $2\theta$ ）の差 $\theta_a$ が、 $0.3^\circ \leq \theta_a \leq 0.6^\circ$ （ただし、 $0 \leq y \leq 0.2$ のとき）、または $0.55^\circ \leq \theta_a \leq 0.75^\circ$ （ただし、 $0.2 < y \leq 0.4$ のとき）であるという特徴を有することもわかった。

【0036】このようなリチウム含有複合酸化物の充放電曲線は、スピネル型の構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と同様に、4V付近の電圧領域での充放電が可能であり、従来の正極活性物質である $\text{LiCoO}_2$ の代替として使用することが可能となる。

【0037】さらに、上記組成を有するリチウム含有複合酸化物は、真密度が $4.55 \sim 4.95 \text{ g/cm}^3$ と大きな値となり、高い体積エネルギー密度を有する材料となることもわかった。 $\text{Mn}$ を一定範囲で含むリチウム含有複合酸化物の真密度は、その組成により大きく変化するが、上記の狭い組成範囲において構造が安定化され、単一相が形成されやすくなるため、 $\text{LiCoO}_2$ の真密度に近い大きな値となるものと考えられる。特に、化学量論比に近い組成のときに大きな値となり、 $-0.015 \leq x+\alpha \leq 0.015$ において、およそ $4.7 \text{ g/cm}^3$ 以上の高密度複合酸化物となることがわかった。

【0038】また、上述したように、本発明のリチウム含有複合酸化物は、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ のように、 $\text{Ni}$ と $\text{Mn}$ が $1 : 1$ となる組成を基本としているが、さらに詳細に組成検討を行ったところ、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ および $\text{M}$ の量比が $1 : 1 : 1$ となる組成、すなわち一般式 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{M}_{1/3}\text{O}_2$ で表され $y = 1/3$ となる組成の近傍において、特に優れた特性を有するリチウム含有複合酸化物が得られることがわかった。

【0039】上記一般式 $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$ （ただし、 $\text{M}$ は $\text{Ti}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ge}$ および $\text{Sn}$ からなる群より選択された1種以上の元素）において、 $0 \leq y \leq 0.2$ の組成範囲では、 $\text{Ni}$ と $\text{Mn}$ の量比のずれ（ $\delta/2$ ）は小さい値しか許容されないが、 $0.2 < y \leq 0.4$ の組成範囲では、結晶構造の安定性がより高くなり、単一相が形成されやすくなるため、 $\text{Ni}$ と $\text{Mn}$ の量比のずれが大きくなっても目的とするリチウム含有複合酸化物を得ることができる。このため、上記一般式において、 $0 \leq y \leq 0.2$ のときには、 $\delta$ のとり得る範囲は $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ と狭いのに対し、 $0.2 < y \leq 0.4$ のときには、 $\delta$ のとり得る範囲が $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ と広くなるのである。

【0040】さらに、 $0.2 < y \leq 0.4$ の組成範囲においては、 $0 \leq y \leq 0.2$ の組成範囲の化合物よりも真密度が大きくなるため、より高容量化に適した材料であることも明らかになった。すなわち、化学量論組成の化合物では、 $0.2 < y \leq 0.4$ の組成範囲においてその真密度はおおよそ $4.75 \sim 4.95 \text{ g/cm}^3$ であるのに対し、 $0 \leq y \leq 0.2$ の組成範囲においてその真密度はおおよそ $4.55 \sim 4.74 \text{ g/cm}^3$ である。

【0041】ここで、 $y$ の上限値を $0.4$ としたのは、 $y > 0.4$ の組成、すなわち元素 $M$ での置換量が $0.4$ より多くなると、目的とする複合酸化物中に異相が形成され、化合物の安定性が損なわれるなどの問題を生じやすくなるからである。

【0042】なお、本発明のリチウム含有複合酸化物の組成範囲を包含する非常に広い組成範囲の化合物を非水二次電池の正極材料として用いることは、既に、特許第3064655号公報、特開平9-199127号公報、特開平10-69910号公報、特開2000-294242号公報などに開示されている。しかしながら、上記のいずれについても、本発明の示す $Ni$ と $Mn$ が $1:1$ 近傍の限られた組成範囲において、特に優れた特性のリチウム含有複合酸化物が得られることを開示したのではなく、これら先行技術から本発明が容易に推察されるものでもない。

【0043】ところで、上記リチウム含有複合酸化物は、単純に $Li$ 化合物、 $Mn$ 化合物および $Ni$ 化合物などを混合して焼成するだけでは、その単一相を得ることは非常に困難である。

【0044】これは、 $Ni$ および $Mn$ などの固体中での拡散速度が遅いため、合成反応においてこれらを均一に拡散させることが困難で、生成した酸化物中に前記元素が均一に分布しないことが原因と考えられる。

【0045】そこで、本発明者らは、上記酸化物を合成する方法についても詳細に検討を重ねた結果、少なくとも $Ni$ および $Mn$ を構成元素として含む複合化合物と、 $Li$ の化合物とを焼成することにより、本発明のリチウム含有複合酸化物の単一相を比較的容易に合成できるという知見を得た。すなわち、あらかじめ $Ni$ および $Mn$ などの構成元素の複合化合物を合成しておき、これを $Li$ の化合物と共に焼成することにより、酸化物形成反応において前記金属元素が均一に分布し、単一相の形成が容易化されるのである。もちろん、本発明のリチウム含有複合酸化物の合成方法は上記の方法に限定されるものではないが、どのような合成過程を経るかによって、生成する複合酸化物の物性、すなわち構造の安定性や充放電の可逆性、真密度などが大きく変化するものと思われる。

【0046】ここで、少なくとも $Ni$ および $Mn$ を構成元素として含む複合化合物としては、例えば、少なくとも $Ni$ および $Mn$ を含む共沈化合物、水熱合成された化

合物、メカニカル合成された化合物およびそれらを熱処理して得られる化合物などを用いればよく、 $Ni_{0.5}Mn_{0.5}(OH)_2$ 、 $NiMn_2O_4$ 、 $Ni_{0.5}Mn_{0.5}OOH$ など、 $Ni$ と $Mn$ の酸化物または水酸化物を好ましく用いることができる。なお、構成元素として $M$  ( $M$ は $Ti$ 、 $Cr$ 、 $Fe$ 、 $Co$ 、 $Cu$ 、 $Zn$ 、 $Al$ 、 $Ge$ および $Sn$ からなる群より選択された1種以上の元素)を含有するリチウム含有複合酸化物を合成する場合には、少なくとも $Ni$ および $Mn$ を含む複合化合物と、 $Li$ の化合物と、 $M$ を含有する化合物とを混合して焼成することにより目的の酸化物を得ることはできるが、可能であれば、 $Ni$ および $Mn$ とさらに $M$ が含有された複合化合物を初めから用いることが好ましい。また、上記複合化合物における $Ni$ 、 $Mn$ および $M$ の量比は、目的とするリチウム含有複合酸化物の組成に応じて適宜選択すればよい。

【0047】また、上記 $Li$ の化合物としては、種々のリチウム塩を用いることができ、例えば、水酸化リチウム・一水和物、硝酸リチウム、炭酸リチウム、酢酸リチウム、臭化リチウム、塩化リチウム、クエン酸リチウム、フッ化リチウム、ヨウ化リチウム、乳酸リチウム、シュウ酸リチウム、リン酸リチウム、ヒルビン酸リチウム、硫酸リチウム、酸化リチウムなどが挙げられ、それらの中でも、炭酸ガス、窒素酸化物、硫黄酸化物などの環境に悪影響を及ぼすガスが発生しない点で水酸化リチウム・一水和物が最も好ましく用いられる。

【0048】上記の少なくとも $Ni$ および $Mn$ を構成元素として含む複合化合物と、 $Li$ の化合物とは、ほぼ目的とするリチウム含有複合酸化物の組成に応じた比率で混合され、例えば、前記混合物を、酸素を含む雰囲気中でおおよそ $700 \sim 1100^\circ\text{C}$ で $1 \sim 24$ 時間焼成することにより、本発明のリチウム含有複合酸化物を合成することができる。

【0049】上記焼成にあたっての加熱処理としては、一気に所定温度まで昇温するよりも、いったん焼成温度よりも低い温度（おおよそ $250 \sim 850^\circ\text{C}$ ）まで加熱し、その温度で保持することにより予備加熱を行い、さらに焼成温度に昇温して反応を進行させることが好ましい。これは、本発明のリチウム含有複合酸化物の生成過程においては、 $Li$ の化合物と少なくとも $Ni$ および $Mn$ を構成元素として含む複合化合物との反応が段階的に生じ、中間生成物を經由して最終的にリチウム含有複合酸化物が生成すると考えられるからである。すなわち、一気に焼成温度まで昇温する場合には、 $Li$ の化合物と少なくとも $Ni$ および $Mn$ を構成元素として含む複合化合物とが部分的に最終段階まで反応してしまい、それによって生成したリチウム含有複合酸化物が未反応物の反応を妨害したり、組成の均一性が損なわれるといった問題が生じることがある。また、反応工程に要する時間を短縮し、均質なリチウム含有複合酸化物を得るために

も、段階的に加熱を行うのが有効である。この予備加熱の時間は特に制限されるものではないが、通常、0.5～30時間程度で行えばよい。

【0050】また、前記Liの化合物と少なくともNiおよびMnを構成元素として含む複合化合物との混合物を焼成する工程では、乾式混合された混合物をそのまま用いてもよいが、混合物をエタノールなどの溶媒で分散してスラリー状にし、遊星型ボールミルなどで30～60分間程度混合し、これを乾燥させたものを用いることにより、合成されるリチウム含有複合酸化物の均質性がさらに高まるので好ましい。

【0051】上記加熱処理の雰囲気としては、酸素を含む雰囲気、すなわち空气中や、アルゴン、ヘリウム、窒素などの不活性ガスと酸素ガスとの混合雰囲気中、あるいは酸素ガス中で行えばよい。雰囲気中の酸素の割合は、体積比で10%以上にすることが好ましい。

【0052】上記ガスの流量としては、前記混合物100g当たり1dm<sup>3</sup>/分以上にするのが好ましく、1～5dm<sup>3</sup>/分がより好ましい。ガス流量が少ない場合、すなわちガス流速が遅い場合には、反応が不均一に進行し、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>などの不純物が生成しやすくなる。

【0053】以上述べたような方法により得られる本発明のリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いることにより、例えば以下のようにして非水二次電池が作製される。

【0054】正極は、上記リチウム含有複合酸化物に、要すれば、鱗片状黒鉛、アセチレンブラックなどの導電助剤と、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのバインダーを加えて混合した正極剤を、そのまま用いるか、あるいは集電体としての作用を兼ねる基体に塗布または含浸させ、基体と一体化して用いる。基体としては、例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、チタン、銅などの金属の網、パンチングメタル、エキスパンドメタル、フォームメタル、金属箔などを用いることができる。

【0055】なお、正極活物質としては、上記リチウム含有複合酸化物のみを用いてもよいが、他の活物質と混合するか、あるいは他の活物質との複合体として用いることもできる。例えば、上記リチウム含有複合酸化物は、LiCoO<sub>2</sub>のようなリチウム含有コバルト酸化物に比べて電子伝導性が劣っているため、大電流放電や放電末期での電圧降下が大きくなるという問題が発生しやすい。しかし、電子伝導性に優れたリチウム含有コバルト酸化物を混合して用いることにより、上記電圧降下が抑制され、放電特性を向上させることができる。このリチウム含有コバルト酸化物としては、LiCoO<sub>2</sub>の他、Coの一部を他の元素、例えばNiで置換したLiCo<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub>などの化合物も用いることができる。この場合、リチウム含有コバルト酸化物の割合を多くしすぎ

ると、高温貯蔵特性などの耐久性が低下しやすくなるため、質量比率で活物質全体の50%以下とする必要がある。

【0056】また、上記正極と対向させる負極の活物質としては、通常はリチウムまたはリチウム含有化合物が用いられるが、そのリチウム含有化合物としては、Li-Al合金、Li-Pb合金、Li-In合金、Li-Ga合金などのリチウム合金や、Si、Sn、Mg-Si合金など、リチウムと合金を形成することが可能な元素、またはそれらの元素を主体として含む合金が挙げられる。さらに、Sn酸化物、Si酸化物などの酸化物系材料のほか、黒鉛や繊維状炭素などの炭素質材料、リチウム含有複合窒化物などを用いることができる。また、上記の複数の材料を複合化したものを用いてもよく、炭素質材料とSiとの複合体なども好ましく用いられる。なお、負極の作製についても、上記正極の場合と同様の方法を用いることができる。

【0057】上記正極と負極における活物質の比率としては、負極活物質の種類によっても異なるが、一般的には、(正極活物質の質量)/(負極活物質の質量)=1.5～3.5とすることにより、上記リチウム含有複合酸化物の特性をうまく利用することができる。ただし、負極活物質として、リチウムと合金を形成することが可能な元素、それらの元素を主体として含む合金、リチウム含有複合窒化物、またはそれらの材料と炭素質材料など他の構成要素との複合体を用いる場合には、上記比率では負極の容量が大きくなりすぎるため、(正極活物質の質量)/(負極活物質の質量)=4～7とするのが望ましい。

【0058】本発明の非水二次電池における非水電解質としては、有機溶媒に電解質を溶解させた有機溶媒系の液状電解質、すなわち電解液や、前記電解液をポリマー中に保持させたポリマー電解質などを用いることができる。その電解液あるいはポリマー電解質に含まれる有機溶媒は特に限定されるものではないが、負荷特性の点からは鎖状エステルを含んでいることが好ましい。そのような鎖状エステルとしては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートに代表される鎖状のカーボネートや、酢酸エチル、プロピオン酸メチルなどの有機溶媒が挙げられる。これらの鎖状エステルは、単独でもあるいは2種以上を混合して用いてもよく、特に低温特性の改善のためには、上記鎖状エステルが全有機溶媒中の50体積%以上を占めることが好ましく、特に鎖状エステルが全有機溶媒中の65体積%以上を占めることがより好ましい。

【0059】ただし、有機溶媒としては、上記鎖状エステルのみで構成するよりも、放電容量の向上を図るために上記鎖状エステルに誘導率の高い(誘導率:30以上)エステルを混合して用いることが好ましい。このようなエステルの具体例としては、例えば、エチレンカー

ボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートに代表される環状のカーボネートや、 $\gamma$ -ブチロラクトン、エチレングリコールサルファイトなどが挙げられ、特にエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状構造のエステルがより好ましい。

【0060】そのような誘電率の高いエステルは、放電容量の点から、全有機溶媒中10体積%以上、特に20体積%以上含有されることが好ましい。また、負荷特性の点からは、40体積%以下が好ましく、30体積%以下がより好ましい。

【0061】また、上記誘電率の高いエステル以外に併用可能な溶媒としては、例えば、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジオキサラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどが挙げられる。そのほか、アミンイミド系有機溶媒や、含イオウまたは含フッ素系有機溶媒なども用いることができる。

【0062】有機溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$  ( $n \geq 2$ ) などが単独でまたは2種以上混合して用いられる。中でも、良好な充放電特性が得られる $\text{LiPF}_6$ や $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ などが好ましく用いられる。電解液中における電解質の濃度は特に限定されるものではないが、 $0.3 \sim 1.7 \text{ mol/dm}^3$ 、特に $0.4 \sim 1.5 \text{ mol/dm}^3$ 程度が好ましい。

【0063】また、電池の安全性や貯蔵特性を向上させるために、非水電解液に芳香族化合物を含有させてもよい。芳香族化合物としては、シクロヘキシルベンゼンやトールエンなどのアルキル基を有するベンゼン類、ビフェニル、あるいはフルオロベンゼン類が好ましく用いられる。

【0064】セパレータとしては、強度が充分でしかも電解液を多く保持できるものがよく、そのような観点から、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の厚さで、ポリプロピレン製、ポリエチレン製、プロピレンとエチレンとの共重合体などのポリオレフィン製の微孔性フィルムや不織布などが好ましく用いられる。特に、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ と薄いセパレータを用いた場合には、充放電サイクルや高温貯蔵などにおいて電池の特性が劣化しやすくなるが、本発明のリチウム含有複合酸化物は安定性に優れているため、このような薄いセパレータを用いても安定して電池を機能させることができる。

【0065】

【実施例】次に、本発明の実施例について説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0066】(実施例1) 反応容器内に水酸化ナトリウムの添加によりpHを約12に調整したアンモニア水を用意し、これを強撹拌しながら、この中に硫酸ニッケルおよび硝酸マンガンをそれぞれ $1 \text{ mol/dm}^3$ ずつ含有する混合水溶液、および25質量%のアンモニア水をそれぞれ $46 \text{ cm}^3/\text{分}$ および $3.3 \text{ cm}^3/\text{分}$ の割合で定量ポンプを用いて滴下し、NiとMnの共沈化化合物を生成させた。このとき、反応液の温度は $50^\circ\text{C}$ に保持し、また、反応液のpHが約12付近に維持されるように、 $3.2 \text{ mol/dm}^3$ の濃度の水酸化ナトリウム水溶液の滴下も同時に行った。さらに、反応に際して、反応液の雰囲気が一活性雰囲気となるように、窒素ガスを $1 \text{ dm}^3/\text{分}$ の割合でパージしながら反応させた。

【0067】得られた生成物を水洗、濾過および乾燥させ、NiとMnを1:1の割合で含有する水酸化物とし、この水酸化物 $0.2 \text{ mol}$ と、 $0.198 \text{ mol}$ の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ とを秤量し、その混合物をエタノールで分散してスラリー状にした後、遊星型ボールミルで40分間混合し、室温で乾燥させて混合物を調製した。次いで、その混合物をアルミナ製のろつぼに入れ、 $1 \text{ dm}^3/\text{分}$ の空気気流中で $800^\circ\text{C}$ まで加熱し、その温度で2時間保持することにより予備加熱を行い、さらに $1000^\circ\text{C}$ に昇温して12時間焼成することによりリチウム含有複合酸化物を合成した。調製した化合物は、乳鉢で粉碎して粉体としてデシケーター中で保存した。

【0068】上記酸化物の粉体について、原子吸光分析装置で組成を測定したところ、 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ で表される組成であることがわかった。また、上記化合物の状態分析を行うために、立命館大学SRセンターの超電導小型放射光源“オーロラ”（住友電工製）のBL4ビームポートを用いて、MnのX線吸収分光(XAS)を行った。得られたデータの解析は、文献〔Journal of the Electrochemical Society, 146 p2799-2809 (1999)〕に基づき、解析ソフト“REX”（リガク電機製）を用いて行った。また、上記化合物のMnの価数を決定するために、標準サンプルとして、 $\text{MnO}_2$ および $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ （どちらも平均価数が4価のMnを有する化合物としての標準サンプル）、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ （平均価数が3.5価のMnを有する化合物としての標準サンプル）、 $\text{LiMnO}_2$ および $\text{Mn}_2\text{O}_3$ （どちらも平均価数が3価のMnを有する化合物としての標準サンプル）および $\text{MnO}$ （平均価数が2価のMnを有する化合物としての標準サンプル）を用いた。各標準サンプルのMnのK吸収端位置とMnの価数との関係を表す回帰直線を求め、上記化合物のMnのK吸収端位置が、 $\text{MnO}_2$ および $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ のK吸収端位置とほぼ同じであったことから、上記化合物のMnの平均価数はほぼ4価と求めた。

【0069】Niについては、3価以上のNiを有する標準サンプルとして適当な化合物が入手できなかったた

め、その価数を正確に求めることはできなかったが、平均価数が2価のNiを有する化合物であるNiOおよび $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ とK吸収端位置がほぼ同じであったことから、上記化合物のNiの平均価数はほぼ2価であることが推定された。

【0070】(実施例2) 実施例1と同様にして合成したNiとMnを1:1の割合で含有する水酸化物 $0.198\text{mol}$ と、 $0.202\text{mol}$ の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ とを秤量し、以下実施例1と同様にして $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.495}\text{Mn}_{0.495}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

【0071】(実施例3) 実施例1と同様にして合成したNiとMnを1:1の割合で含有する水酸化物 $0.196\text{mol}$ と、 $0.204\text{mol}$ の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ とを秤量し、以下実施例1と同様にして $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.49}\text{Mn}_{0.49}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

【0072】(実施例4) 実施例1と同様にして合成したNiとMnを1:1の割合で含有する水酸化物 $0.194\text{mol}$ と、 $0.206\text{mol}$ の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ とを秤量し、以下実施例1と同様にして $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.485}\text{Mn}_{0.485}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

【0073】(実施例5) 実施例1と同様にして合成したNiとMnを1:1の割合で含有する水酸化物 $0.192\text{mol}$ と、 $0.208\text{mol}$ の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ とを秤量し、以下実施例1と同様にして $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.48}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

【0074】(実施例6) 実施例1と同様にして合成したNiとMnを1:1の割合で含有する水酸化物 $0.19\text{mol}$ と、 $0.21\text{mol}$ の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ とを秤量し、以下実施例1と同様にして $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

【0075】(実施例7) 硫酸ニッケル、硝酸マンガおよび硫酸コバルトをそれぞれ $0.9\text{mol/dm}^3$ 、 $0.9\text{mol/dm}^3$ および $0.2\text{mol/dm}^3$ の割合で含有する混合水溶液を滴下したこと以外は実施例1と同様にして、Ni、MnおよびCoを4.5:4.5:1の割合で含有する水酸化物を得た。以下実施例1と同様にして $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

【0076】(実施例8) 硫酸ニッケル、硝酸マンガおよび硫酸コバルトをそれぞれ $0.75\text{mol/dm}^3$ 、 $0.75\text{mol/dm}^3$ および $0.5\text{mol/dm}^3$ の割合で含有する混合水溶液を滴下したこと以外は実施例1と同様にして、 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

【0077】(実施例9) 硫酸ニッケル、硝酸マンガおよび硫酸コバルトをそれぞれ $0.67\text{mol/dm}^3$ 、 $0.66\text{mol/dm}^3$ および $0.66\text{mol/dm}^3$ の割合で含有する混合水溶液を滴下したこと以外は実施例1と同様にして、 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.34}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

【0078】(実施例10) 硫酸ニッケル、硝酸マンガおよび硫酸コバルトをそれぞれ $0.6\text{mol/dm}^3$ 、 $0.6\text{mol/dm}^3$ および $0.8\text{mol/dm}^3$ の割合で含有する混合水溶液を滴下したこと以外は実施例1と同様にして、 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

【0079】(比較例1)  $0.2\text{mol}$ の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と、 $0.2\text{mol}$ の $\text{MnOOH}$ とを秤量し、遊星型ボールミルで30分間混合して混合物とし、これをアルミナ製のろつぽに入れ、 $1\text{dm}^3/\text{分}$ の窒素気流中で $450^\circ\text{C}$ で10時間焼成し、 $\text{LiMnO}_2$ で表される斜方晶リチウムマンガ酸化物を合成した。

【0080】(比較例2) 実施例1と同様にして合成したNiとMnを1:1の割合で含有する水酸化物 $0.18\text{mol}$ と、 $0.22\text{mol}$ の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ とを秤量し、以下実施例1と同様にして $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

【0081】(比較例3) 硫酸ニッケル、硝酸マンガおよび硫酸コバルトをそれぞれ $0.5\text{mol/dm}^3$ 、 $0.5\text{mol/dm}^3$ および $1\text{mol/dm}^3$ の割合で含有する混合水溶液を滴下したこと以外は実施例1と同様にして、 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

【0082】(比較例4) 硫酸ニッケル、硝酸マンガおよび硫酸コバルトをそれぞれ $0.4\text{mol/dm}^3$ 、 $0.4\text{mol/dm}^3$ および $1.2\text{mol/dm}^3$ の割合で含有する混合水溶液を滴下したこと以外は実施例1と同様にして、 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

【0083】(比較例5) 硫酸ニッケルおよび硝酸マンガをそれぞれ $0.5\text{mol/dm}^3$ および $1.5\text{mol/dm}^3$ の割合で含有する混合水溶液を滴下したこと以外は実施例1と同様にして、 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

【0084】(比較例6) 実施例7における硫酸ニッケルと硝酸マンガの割合をそれぞれ $1.2\text{mol/dm}^3$ 、 $0.6\text{mol/dm}^3$ としたこと以外は実施例7と同様にして、 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。すなわち、比較例6のリチウム含有複合酸化物は、実施例7とはNiとMnの量比のみが異なるものである。

【0085】(参考例) 0.2molの $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と、0.1molの $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と、0.1molの $\text{MnOOH}$ とを秤量し、遊星型ボールミルで30分間混合して混合物とし、これをアルミナ製のるつぼに入れ、800℃の空气中で10時間焼成し、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ の組成で表されるリチウム含有複合酸化物を

合成した。

【0086】合成した上記実施例1～10、比較例1～6および参考例の各リチウム含有複合酸化物の一覧を表1に示した。

【0087】

【表1】

	組成 ( $\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Ni}_{1-(1-x-y-z)}\text{Mn}_{(1-x-y-z)}\text{O}_2$ )	x	x+y	y	z
実施例1	$\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	0	-0.01	0	0
実施例2	$\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$	0.01	0.01	0	0
実施例3	$\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	0.02	0.02	0	0
実施例4	$\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.35}\text{O}_2$	0.03	0.03	0	0
実施例5	$\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	0.04	0.04	0	0
実施例6	$\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$	0.05	0.05	0	0
実施例7	$\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	0	-0.01	0.1	0
実施例8	$\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.35}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$	0	-0.01	0.25	0
実施例9	$\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	0	-0.01	0.33	0.01
実施例10	$\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$	0	-0.01	0.4	0
比較例1	$\text{LiMnO}_2$	0	0	0	-1
比較例2	$\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	0.1	0.1	0	0
比較例3	$\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	0	-0.01	0.5	0
比較例4	$\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$	0	-0.01	0.6	0
比較例5	$\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$	0	-0.01	0	-0.5
比較例6	$\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	0	-0.01	0.1	0.3
参考例	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	0	0	0	0

【0088】上記の本発明の実施例1～10、比較例1～6および参考例のリチウム含有複合酸化物について、 $\text{CuK}\alpha$ 線によるX線回折測定を行った。本発明の実施例1～10、比較例2～6および参考例のリチウム含有複合酸化物は、層状の構造を有する $\text{LiNiO}_2$ と類似のX線回折パターンを示したが、比較例3～5および参考例のX線回折パターンには、異相の生成を示すピークも認められた。また、比較例1のX線回折パターンは、 $\text{LiNiO}_2$ とは異なる斜方晶のパターンであった。本発明の実施例1～10、比較例2および比較例6については、異相の生成に起因するピークが認められなかったこと、すなわち、回折角 $2\theta$ が $18^\circ$ 付近および $44^\circ$ 付近に存在する回折ピークがそれぞれ1本ずつであり、 $63^\circ \sim 66^\circ$ の範囲に存在する回折ピークが2本であったことから、得られた酸化物は、 $\text{LiNiO}_2$ と類似の構造を有するリチウム含有複合酸化物の単一相であることが確認された。なお、 $63^\circ \sim 66^\circ$ の範囲に存在する回折ピークには、 $\text{CuK}\alpha_1$ 線によるピークに隣接して、 $\text{K}\alpha_2$ 線によるピークも認められたが、本発明においては、 $63^\circ \sim 66^\circ$ の範囲内に存在する回折ピークとしては、前記 $\text{K}\alpha_1$ 線によるピークのみを考える。

【0089】上記のうち、実施例1、実施例8、実施例9、比較例4および比較例5のX線回折パターンを図1～図5として例示した。

【0090】また、 $18^\circ$ 付近および $44^\circ$ 付近の回折ピークの積算強度 $I_{18}$ および $I_{44}$ の比( $I_{44}/I_{18}$ )と、 $63^\circ \sim 66^\circ$ の範囲に存在する2本の回折ピーク

の回折角の差 $\theta a$ について測定した値を表2に示した。なお、比較例1のリチウム含有複合酸化物は本発明のものとは結晶構造が異なっており、また比較例3～5および参考例のリチウム含有複合酸化物では、異相の生成により、 $63^\circ \sim 66^\circ$ の範囲には3本以上の回折ピークが存在していたため、表2にはそれらの化合物のデータを記載していない。

【0091】

【表2】

	X線回折測定	
	積算強度比 ( $I_{44}/I_{18}$ )	回折角 $2\theta$ の差(度)
実施例1	1.13	0.313
実施例2	1.14	0.348
実施例3	1.10	0.390
実施例4	1.11	0.435
実施例5	1.08	0.510
実施例6	1.06	0.555
実施例7	1.04	0.553
実施例8	0.88	0.672
実施例9	0.83	0.700
実施例10	0.77	0.617
比較例2	0.99	0.625
比較例6	0.83	0.600

【0092】 $0 \leq y \leq 0.2$ である実施例1～7のリチウム含有複合酸化物では、積算強度比 $I_{44}/I_{18}$ は0.9～1.2の範囲にあり、かつ、回折角の差 $\theta a$ は $0.3^\circ \sim 0.6^\circ$ の範囲にあった。また、 $0.2 < y \leq 0.4$ である実施例8～10では、 $I_{44}/I_{18}$ は0.7～1の範囲で、 $\theta a$ は $0.55^\circ \sim 0.75^\circ$ の範囲であった。一方、組成が本発明の範囲から外れた比較例2

および比較例6では、 $I_{44}/I_{18}$ または $\theta_a$ のいずれかが上記範囲を逸脱しており、比較例3～5および参考例では、前述のように、 $63^\circ \sim 66^\circ$ の範囲に3本以上の回折ピークが存在していた。

【0093】次に、本発明の実施例1～10、比較例1～6および参考例のリチウム含有複合酸化物について、真密度測定装置を用いて真密度を測定した。その結果を表3に示した。なお、測定誤差は最大で $\pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ であった。

【0094】

【表3】

	真密度 ( $\text{g/cm}^3$ )
実施例 1	4.74
実施例 2	4.72
実施例 3	4.68
実施例 4	4.65
実施例 5	4.62
実施例 6	4.57
実施例 7	4.75
実施例 8	4.76
実施例 9	4.80
実施例 10	4.82
比較例 1	4.20
比較例 2	4.38
比較例 3	4.83
比較例 4	4.90
比較例 5	4.46
比較例 6	4.65
参 考 例	4.61

【0095】本発明の実施例1～10のリチウム含有複合酸化物では、真密度は $4.57 \sim 4.82 \text{ g/cm}^3$ となり、特に、ほぼ化学量論組成、すなわち $-0.015 \leq x + \alpha \leq 0.015$ である実施例1、実施例2および実施例7～10において、真密度は $4.7 \text{ g/cm}^3$ 以上の大きな値となった。中でも、元素Mでの置換量 $y$ を $0.2 < y \leq 0.4$ とした実施例8～10では、 $4.76 \text{ g/cm}^3$ 以上の最も大きな値が得られた。

【0096】一方、従来の斜方晶の複合酸化物である比較例1や、化学量論組成から大幅にずれた組成の比較例2は、 $4.5 \text{ g/cm}^3$ 以下の小さな値であり、NiとMnの比率が本発明の範囲外となった比較例5および比較例6では、ほぼ化学量論組成であるにもかかわらず、本発明の上記実施例1、実施例2および実施例7～10に比較して真密度が低下した。さらに、参考例のリチウム含有複合酸化物も、異相の生成または未反応物の残存などにより均質性が劣るため、実施例1のリチウム含有複合酸化物よりも真密度が低下した。

【0097】ここで、比較例3および比較例4のリチウム含有複合酸化物の真密度は、本発明の実施例のものより高くなっているが、これは真密度が約 $5.1 \text{ g/cm}^3$ の $\text{LiCoO}_2$ が異相として生成したためであり、単一

相として表3に示す真密度の複合酸化物が得られたわけではない。

【0098】次に、本発明の実施例1～10および比較例1～2のリチウム含有複合酸化物について、以下に示す方法により放電容量を測定した。

【0099】バインダーとしてのポリフッ化ビニリデン20質量部に、N-メチル-2-ピロリドン250質量部に加え、 $60^\circ\text{C}$ に加熱してポリフッ化ビニリデンをN-メチル-2-ピロリドンに溶解させ、バインダー溶液を調製した。このバインダー溶液に上記のリチウム含有複合酸化物を正極活物質として450質量部に加え、さらに導電助剤としてカーボンブラック5質量部とグラファイト25質量部を加え、攪拌してスラリー状の塗料を調製した。この塗料を厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥した後、ローラープレス機により加圧成形し、ついで裁断して、平均厚さが $190 \mu\text{m}$ で横 $483 \text{ mm}$ 、縦 $54 \text{ mm}$ の帯状正極を作製した。

【0100】上記のようにして作製した正極と、リチウム箔よりなる負極を用い、各電極との間に厚さ $25 \mu\text{m}$ の微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータを配置し、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの体積比1:3の混合溶媒に $\text{LiPF}_6$ を $1.0 \text{ mol/dm}^3$ の濃度で溶解させた非水溶液を電解液として用い、リチウムの参照電極を配置して、正極の放電容量評価用の電池を組み立てた。

【0101】正極の面積に対する電流密度を $0.2 \text{ mA/cm}^2$ として、上記電池を $4.3 \text{ V}$ まで充電し、同じ電流密度で $3.1 \text{ V}$ まで放電させて放電容量を測定した。測定された放電容量を、正極活物質の単位質量当たり( $\text{mAh/g}$ )および単位体積当たり( $\text{mAh/cm}^3$ )に換算した値として表4に示した。なお、実施例1、実施例6、実施例8、比較例1および比較例2のリチウム含有複合酸化物を用いた電池の正極の放電曲線を図6に示した。

【0102】

【表4】

正極活物質	放 電 容 量	
	( $\text{mAh/g}$ )	( $\text{mAh/cm}^3$ )
実施例 1	148	702
実施例 2	145	684
実施例 3	143	669
実施例 4	141	656
実施例 5	139	642
実施例 6	136	622
実施例 7	150	713
実施例 8	152	724
実施例 9	153	734
実施例 10	153	737
比較例 1	70	294
比較例 2	112	491

【0103】本発明の実施例1～10のリチウム含有複合酸化物は、 $3.5 \text{ V}$ 以上の高い放電電位での作動が可

能であり、136～153mAh/gと大きな放電容量を示したが、比較例1、2では130mAh/g以下の放電容量であり、また、本発明のリチウム含有複合酸化物の方が真密度が大きいことから、単位体積当たりの放電容量に換算するとその差はより顕著となった。

【0104】さらに、上記リチウム含有複合酸化物の非水二次電池としての特性を評価するため、以下の構成で非水二次電池を作製した。

【0105】(実施例11) 正極活物質として実施例1および実施例9のリチウム含有複合酸化物をそれぞれ単独で用いて非水二次電池を作製した。正極は、正極活物質9.2質量部、人造黒鉛4.5質量部、カーボンブラック0.5質量部、ポリフッ化ビニリデン3質量部を混合して作製したペーストをアルミニウム箔基材上に塗布し、乾燥後に加圧成形することにより得た。

【0106】負極は、天然黒鉛9.2質量部、低結晶性カーボン3質量部、ポリフッ化ビニリデン5質量部を混合して作製したペーストを銅箔基材上に塗布し、乾燥後に加圧成形することにより得た。

【0107】上記正極および負極を、厚みが16μmの微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータを介して捲回し、電解液として、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの体積比1:2の混合溶媒に $\text{LiPF}_6$ を1.2mol/dm<sup>3</sup>の濃度で溶解させたものを用い、600mAhの容量の円筒型非水二次電池を作製した。なお、正極活物質と負極活物質の質量比率

$\left[ \left( \text{正極活物質の質量} \right) / \left( \text{負極活物質の質量} \right) \right]$ は1.9とした。

【0108】(実施例12) 正極活物質として、実施例1のリチウム含有複合酸化物を70質量%、 $\text{LiCoO}_2$ を30質量%の割合で混合して用いたこと以外は実施例11と同様の構成で非水二次電池を作製した。

【0109】(比較例7) 正極活物質として、比較例6のリチウム含有複合酸化物、市販の非水二次電池に使用されている $\text{LiCoO}_2$ および $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ をそれぞれ単独で用いたこと以外は実施例11と同様の構成で非水二次電池を作製した。

【0110】上記実施例11、実施例12および比較例7の非水二次電池について、サイクル特性および高温貯蔵特性を評価した。サイクル特性は、1C(600mA)の電流値で充放電を行ったときの、サイクル初期の放電容量に対する100サイクル後の放電容量の割合〔容量維持率(%)〕で評価した。高温貯蔵特性は、電池を60℃で20日間保持する貯蔵試験を行ったときの貯蔵前後での放電容量の変化、すなわち、1Cの電流値で充放電を行ったときの放電容量を貯蔵前後で比較し、貯蔵前の放電容量に対する貯蔵後の放電容量の割合〔容量維持率(%)〕で評価した。これらの特性評価の結果を表5に示した。

【0111】

【表5】

電池	正 極 活 物 質	容 量 維 持 率 (%)	
		サイクル特性	高温貯蔵特性
実施例11	実施例1	96	97
	実施例9	98	98
実施例12	実施例1+ $\text{LiCoO}_2$	94	96
比較例7	比較例6	92	87
	$\text{LiCoO}_2$	88	91
	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	93	90

【0112】本発明のリチウム複合酸化物を正極活物質として用いた実施例11および実施例12の非水二次電池は、厚みが16μmと薄いセパレータを用いたにもかかわらず、サイクル特性および高温貯蔵特性に優れていたが、本発明の範囲外の組成となる比較例6や、市販の非水二次電池で用いられている $\text{LiCoO}_2$ あるいは $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を正極活物質として用いた比較例7の非水二次電池は、サイクル特性および高温貯蔵特性が本発明のものより劣っていた。

【0113】また、実施例11と実施例12の電池を2C(1200mA)で放電させ、大電流放電での特性を調べたところ、実施例11の電池の放電容量が525mAhであったのに対し、実施例12の電池では573mAhと特性の顕著な向上が認められた。これは、リチウム含有コバルト酸化物を本発明のリチウム含有複合酸化物に混合して用いたことによるものである。

【0114】(実施例13) さらに、負極活物質として、Siと炭素質材料とを複合化した材料を用いて非水

二次電池を作製した。Si粉末と人造黒鉛とを遊星ボールミルで混合して複合化し、得られた複合体をふるい分けして負極活物質とした。正極活物質として、実施例1のリチウム含有複合酸化物を用い、他は実施例11と同様の構成で非水二次電池を作製した。ただし、正極活物質と負極活物質の質量比率は6.6とした。この電池では、負極活物質として高容量材料を用いたことにより、正極活物質の質量比率を高めることができたため、実施例11と同一サイズで放電容量を約7%大きくすることができた。

【0115】上記非水二次電池について、2C放電での放電容量を測定したところ605mAhとなり、大電流放電でも優れた特性を有する電池を実現することができた。これは、正極活物質の質量比率を高めたことにより、放電時の正極活物質への負荷が軽減され、電圧降下が減少したためと考えられる。

【0116】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、一般

式  $\text{Li}_{1+x+\alpha} \text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2} \text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2} \text{MyO}_2$   
 [ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x + \alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ であって、  
 MはCo、またはCoとTi、Cr、Fe、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素]などで表される組成を有し、結晶構造の安定性が高く、充放電の可逆性が良好で、高密度のリチウム含有複合酸化物とその製造方法を提供することができる。上記リチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いることにより、高容量で耐久性に優れた非水二次電池が構成可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例1で合成したリチウム含有複

合酸化物のX線回折パターンを示す図である。

【図2】 本発明の実施例8で合成したリチウム含有複合酸化物のX線回折パターンを示す図である。

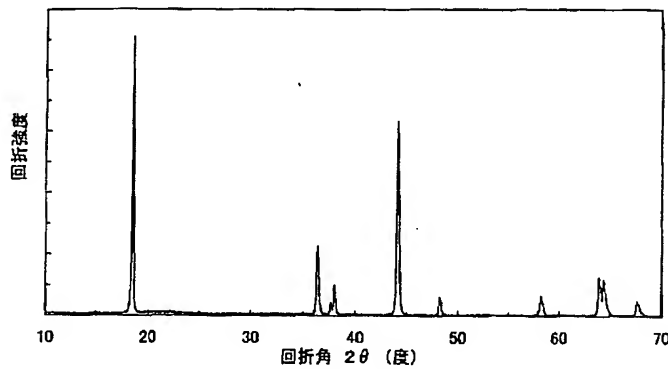
【図3】 本発明の実施例9で合成したリチウム含有複合酸化物のX線回折パターンを示す図である。

【図4】 本発明の比較例4で合成したリチウム含有複合酸化物のX線回折パターンを示す図である。

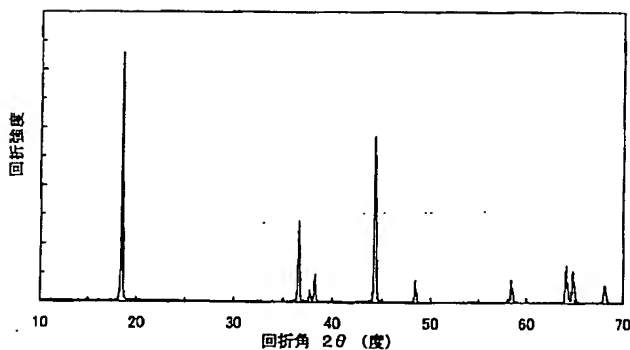
【図5】 本発明の比較例5で合成したリチウム含有複合酸化物のX線回折パターンを示す図である。

【図6】 本発明の実施例1、実施例6、実施例8、比較例1および比較例2で合成したリチウム含有複合酸化物を正極に用いた電池の正極の放電曲線を示す図である。

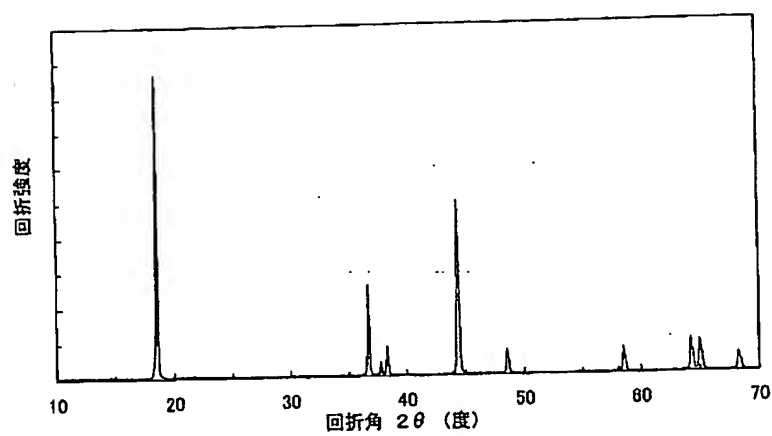
【図1】



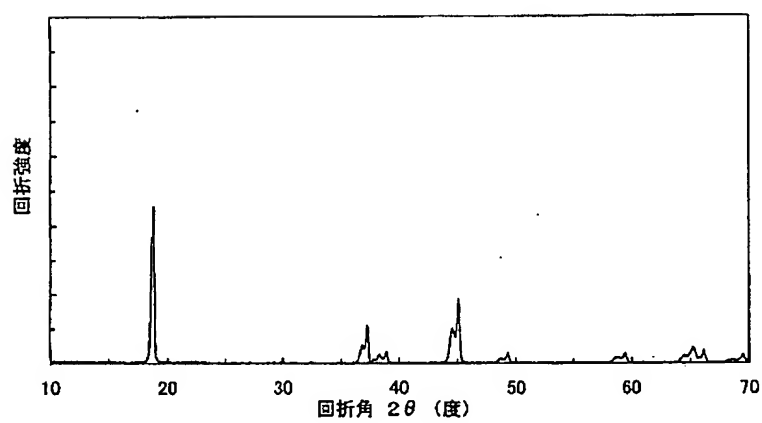
【図2】



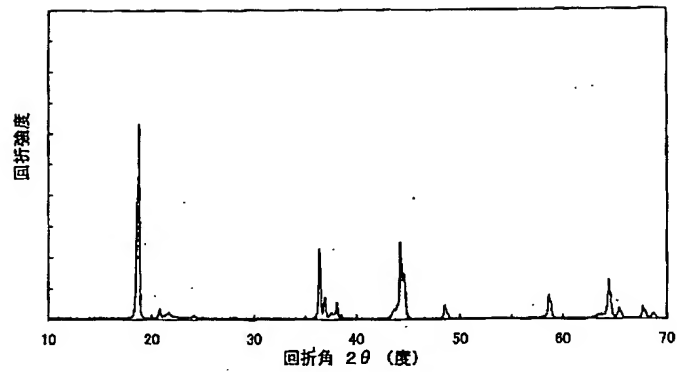
【図3】



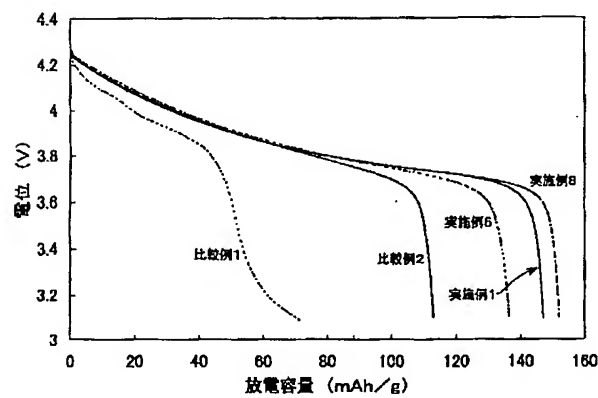
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 青山 茂夫

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マ

クセル株式会社内

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AC06 AD03 AD06  
AE05

5H050 AA07 AA08 AA19 BA16 BA17

CA08 CA09 CB02 CB07 CB08

CB12 EA10 EA24 FA19 GA02

GA10 HA02 HA08 HA13 HA14

HA20

JP2003-238165

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] General formula  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{nickel}_{(1-x-y+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{MyO}_2$  [ It corrects. It is  $0 \leq x \leq 0.05$ ,  $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ ,  $0 \leq y \leq 0.2$ , and  $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ . M -- Co -- or -- Co -- Ti -- Cr -- Fe -- Cu -- Zn -- aluminum -- germanium -- and -- Sn -- from -- becoming -- a group -- from -- choosing -- having had -- one -- a sort -- more than -- an element -- ] -- expressing -- having -- a presentation -- having -- and -- the -- true density -- 4.55 - 4.95 -- g/cm -- three -- it is -- things -- the description -- \*\* -- carrying out -- a lithium -- content -- a multiple oxide .

[Claim 2] General formula  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{nickel}_{(1-x-y+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{MyO}_2$  [ It corrects. It is  $0 \leq x \leq 0.05$ ,  $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ ,  $0 \leq y \leq 0.2$ , and  $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ . M -- Co -- or -- Co -- Ti -- Cr -- Fe -- Cu -- Zn -- aluminum -- germanium -- and -- Sn -- from -- becoming -- a group -- from -- choosing -- having had -- one -- a sort -- more than -- an element -- ] -- expressing -- having -- a presentation -- having -- and -- CuK -- alpha rays -- having used -- an X diffraction -- measurement -- setting -- When angle-of-diffraction  $2\theta$  sets to  $I_{18}$  and  $I_{44}$  addition reinforcement of the diffraction (003) peak which exists near 18 degree, and the diffraction (104) peak which exists near 44 degree, respectively The lithium content multiple oxide characterized by the ratios  $I_{44}/I_{18}$  being  $0.9 < I_{44}/I_{18} \leq 1.2$ .

[Claim 3] The lithium content multiple oxide according to claim 1 or 2 whose M it is  $y > 0$  in said general formula, and is Co, or Co and aluminum.

[Claim 4] The lithium content multiple oxide according to claim 1 to 3 which is  $-0.015 \leq x+\alpha \leq 0.015$  in said general formula.

[Claim 5] The lithium content multiple oxide according to claim 1 to 4 whose true density of said lithium content multiple oxide is three or more 4.7 g/cm.

[Claim 6] The lithium content multiple oxide according to claim 1 to 5 whose quantitative ratio of nickel and Mn is 1:1.

[Claim 7] The lithium content multiple oxide according to claim 1 to 6 whose average valences of Mn are 3.3 - tetravalence.

[Claim 8] The lithium content multiple oxide according to claim 7 whose average valence of Mn is tetravalence mostly.

[Claim 9] The lithium content multiple oxide according to claim 1 to 8 whose average valence of nickel is divalent mostly.

[Claim 10] General formula  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{1-x-y+\delta}/2\text{Mn}_{1-x-y-\delta}/2\text{M}_y\text{O}_2$  [ It corrects. It is  $0 \leq x \leq 0.05$ ,  $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ ,  $0.2 < y \leq 0.4$ , and  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ . M -- Co -- or -- Co -- Ti -- Cr -- Fe -- Cu -- Zn -- aluminum -- germanium -- and -- Sn -- from -- becoming -- a group -- from -- choosing -- having had -- one -- a sort -- more than -- an element -- ] -- expressing -- having -- a presentation -- having -- and -- the -- true density -- 4.75 - 4.95 -- g/cm -- three -- it is -- things -- the description -- \*\* -- carrying out -- a lithium -- content -- a multiple oxide .

[Claim 11] General formula  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{1-x-y+\delta}/2\text{Mn}_{1-x-y-\delta}/2\text{M}_y\text{O}_2$  [ It corrects. It is  $0 \leq x \leq 0.05$ ,  $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ ,  $0.2 < y \leq 0.4$ , and  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ . M -- Co -- or -- Co -- Ti -- Cr -- Fe -- Cu -- Zn -- aluminum -- germanium -- and -- Sn -- from -- becoming -- a group -- from -- choosing -- having had -- one -- a sort -- more than -- an element -- ] -- expressing -- having -- a presentation -- having -- and -- CuK -- alpha rays -- having used -- an X diffraction -- measurement -- setting -- The lithium content multiple oxide characterized by the ratios  $I_{44}/I_{18}$  being  $0.7 \leq I_{44}/I_{18} \leq 1$  when angle-of-diffraction  $2\theta$  sets to  $I_{18}$  and  $I_{44}$  addition reinforcement of the diffraction (003) peak which exists near 18 degree, and the diffraction (104) peak which exists near 44 degree, respectively.

[Claim 12] The lithium content multiple oxide according to claim 10 or 11 whose M is Co, or Co and aluminum in said general formula.

[Claim 13] The lithium content multiple oxide according to claim 10 to 12 which is  $0.015 \leq x+\alpha \leq 0.015$  in said general formula.

[Claim 14] The lithium content multiple oxide according to claim 10 to 13 whose quantitative ratio of nickel and Mn is 1:1.

[Claim 15] The lithium content multiple oxide according to claim 10 to 14 whose average valences of Mn are 3.3 - tetravalence.

[Claim 16] The lithium content multiple oxide according to claim 15 whose average valence of Mn is tetravalence mostly.

[Claim 17] The lithium content multiple oxide according to claim 10 to 16 whose average valence of nickel is divalent mostly.

[Claim 18] General formula  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{1-x-y+\delta}/2\text{Mn}_{1-x-y-\delta}/2\text{M}_y\text{O}_2$  [ It corrects. It is  $0 \leq x \leq 0.05$ ,  $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ ,  $0.2 < y \leq 0.4$ , and  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ . M -- Ti -- Cr -- Fe -- Co -- Cu -- Zn -- aluminum -- germanium -- and -- Sn -- from -- becoming -- a group -- from -- choosing -- having had -- one -- a sort -- more than -- an element -- ] -- expressing -- having -- a presentation -- having -- nickel -- Mn -- and -- M -- a quantitative ratio -- 1:1:1 -- it is -- or -- or -- the -- near -- it is -- things -- the description -- \*\* -- carrying out -- a lithium -- content -- a multiple oxide .

[Claim 19] The lithium content multiple oxide according to claim 18 whose M is Co, or Co and aluminum in said general formula.

[Claim 20] The lithium content multiple oxide according to claim 1 to 19 formed by calcinating the conjugated compound in which said lithium content multiple oxide contains nickel and Mn as a configuration element at least or the conjugated compound which contains nickel, Mn, and M as a configuration element at least, and the compound of Li.

[Claim 21] The lithium content multiple oxide according to claim 20 said whose conjugated compound is one sort chosen from oxide and a hydroxide.

[Claim 22] The manufacture approach of the lithium content multiple oxide characterized

by forming the multiple oxide of the same layer structure as  $\text{LiNiO}_2$  by mixing the conjugated compound which contains nickel and Mn as a configuration element at least, and the compound of Li by the predetermined ratio, carrying out preheating of this at the temperature of 250-850 degrees C for 0.5 to 30 hours, and calcinating with a burning temperature still higher than the temperature at the time of said preheating.

[Claim 23] The manufacture approach of the lithium content multiple oxide characterized by forming the multiple oxide of the same layer structure as  $\text{LiNiO}_2$  by mixing the conjugated compound which contains nickel and Mn as a configuration element at least, and the compound of Li by the predetermined ratio, carrying out preheating of this at the temperature of 250-850 degrees C in the ambient atmosphere containing oxygen, and calcinating with a burning temperature still higher than the temperature at the time of said preheating.

[Claim 24] The manufacture approach of a lithium content multiple oxide according to claim 22 or 23 that said burning temperature is 700-1100 degrees C.

[Claim 25] The manufacture approach of the lithium content multiple oxide according to claim 22 to 24 which in mixing the conjugated compound which contains nickel and Mn as a configuration element at least, and the compound of Li by the predetermined ratio distributes said compound to a solvent and is made into the shape of a slurry.

[Claim 26] The manufacture approach of the lithium content multiple oxide according to claim 22 to 25 characterized by performing said baking in the ambient atmosphere containing oxygen.

[Claim 27] The manufacture approach of a lithium content multiple oxide according to claim 22 to 26 that said lithium content multiple oxide has the presentation expressed with general formula  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{1-x+\delta}\text{Mn}_{1-x-\delta}\text{O}_2$  [however, it is  $0 \leq x \leq 0.05$ ,  $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ , and  $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ ].

[Claim 28] The conjugated compound which contains at least nickel, Mn, and M [however, one or more sorts of elements chosen from the group which M becomes from Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, aluminum, germanium, and Sn] as a configuration element, By mixing the compound of Li by the predetermined ratio, carrying out preheating of this at the temperature of 250-850 degrees C for 0.5 to 30 hours, and calcinating with a burning temperature still higher than the temperature at the time of said preheating The manufacture approach of the lithium content multiple oxide characterized by forming the multiple oxide of the same layer structure as  $\text{LiNiO}_2$ .

[Claim 29] The conjugated compound which contains at least nickel, Mn, and M [however, one or more sorts of elements chosen from the group which M becomes from Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, aluminum, germanium, and Sn] as a configuration element, By mixing the compound of Li by the predetermined ratio, carrying out preheating of this at the temperature of 250-850 degrees C in the ambient atmosphere containing oxygen, and calcinating with a burning temperature still higher than the temperature at the time of said preheating The manufacture approach of the lithium content multiple oxide characterized by forming the multiple oxide of the same layer structure as  $\text{LiNiO}_2$ .

[Claim 30] The manufacture approach of a lithium content multiple oxide according to claim 28 or 29 that said burning temperature is 700-1100 degrees C.

[Claim 31] The manufacture approach of the lithium content multiple oxide according to claim 28 to 30 which in mixing the conjugated compound which contains nickel, Mn, and M as a configuration element at least, and the compound of Li by the predetermined ratio

distributes said compound to a solvent and is made into the shape of a slurry.

[Claim 32] The manufacture approach of the lithium content multiple oxide according to claim 28 to 31 characterized by performing said baking in the ambient atmosphere containing oxygen.

[Claim 33] said lithium content multiple oxide -- general formula  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{nickel}_{(1-x-y+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{MyO}_2$  -- [ -- however It is  $0 \leq x \leq 0.05$ ,  $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ ,  $0 < y \leq 0.2$ , and  $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ . M -- Ti -- Cr -- Fe -- Co -- Cu -- Zn -- aluminum -- germanium -- and -- Sn -- from -- becoming -- a group -- from -- choosing -- having had -- one -- a sort -- more than -- an element -- ] -- expressing -- having -- a presentation -- having -- being according to claim 28 to 32 -- a lithium -- content -- a multiple oxide -- manufacture -- an approach .

[Claim 34] said lithium content multiple oxide -- general formula  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{nickel}_{(1-x-y+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{MyO}_2$  -- [ -- however It is  $0 \leq x \leq 0.05$ ,  $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ ,  $0.2 < y \leq 0.4$ , and  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ . M -- Ti -- Cr -- Fe -- Co -- Cu -- Zn -- aluminum -- germanium -- and -- Sn -- from -- becoming -- a group -- from -- choosing -- having had -- one -- a sort -- more than -- an element -- ] -- expressing -- having -- a presentation -- having -- being according to claim 28 to 32 -- a lithium -- content -- a multiple oxide -- manufacture -- an approach .

[Claim 35] The manufacture approach of the lithium content multiple oxide according to claim 22 to 34 which makes the average valence of said Mn 3.3 - tetravalence.

[Claim 36] The manufacture approach of the lithium content multiple oxide according to claim 35 which makes the average valence of said Mn tetravalence mostly.

[Claim 37] The manufacture approach of the lithium content multiple oxide according to claim 22 to 36 which makes the average valence of said nickel divalent mostly.

[Claim 38] The manufacture approach of a lithium content multiple oxide according to claim 22 to 37 that said conjugated compound is one sort chosen from oxide and a hydroxide.

#### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the lithium content multiple oxide which can be used for the positive-electrode ingredient of a nonaqueous rechargeable battery etc., and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, with development of portable electronic equipment, such as a cellular phone and a notebook sized personal computer, utilization of an electric vehicle, etc., it is a small light weight and the rechargeable battery of high capacity has come to be needed. The nonaqueous rechargeable battery represented by the lithium secondary battery which used  $\text{LiCoO}_2$  for the positive electrode and used the carbon system ingredient for the negative electrode as a high capacity rechargeable battery which meets current and this demand is commercialized. I hear that said lithium secondary battery has a high energy density, and can attain small and lightweight-ization, and it attracts attention as a power source of portable electronic equipment.

[0003]  $\text{LiCoO}_2$  currently used as a positive-electrode ingredient of this lithium secondary battery is used abundantly as a suitable active material from manufacture being easy and

handling being easy. However, since  $\text{LiCoO}_2$  is manufactured considering Co which is a rare metal as a raw material, it is expected that materials shortages will become serious from now on. Moreover, the price of cobalt itself is also high, since price fluctuation is also large, it is cheap and development of the positive-electrode ingredient whose supply is stable is desired.

[0004] For this reason, as a positive-electrode ingredient for lithium secondary batteries, it replaces with  $\text{LiCoO}_2$  and promising \*\* of the ingredient of a lithium manganic acid ghost system is carried out. Also in it,  $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$  which is the lithium manganic acid ghost of spinel type structure,  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , etc. attract attention, and research is especially done briskly from charge and discharge being possible for  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  in the electrical-potential-difference field of the 4V neighborhood to Li (for example, patent reference 1, patent reference 2, patent reference 3, and patent reference 4 reference.).

[0005]

[Patent reference 1] JP,6-76824,A [0006]

[Patent reference 2] JP,7-73883,A [0007]

[Patent reference 3] JP,7-230802,A [0008]

[Patent reference 4] JP,7-245106,A [0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, although the theoretical discharge capacity of  $\text{LiCoO}_2$  is 274 mAh/g, since  $\text{LiCoO}_2$  will cause a phase change and will affect a cycle life if deep charge and discharge are performed, in a actual lithium secondary battery, a practical discharge capacity becomes the range of 125 - 140 mAh/g.

[0010] On the other hand, although the theoretical discharge capacity of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  is 148 mAh/g, since the irreversible capacity of a carbon system ingredient is large when a lifting is used into charge and discharge and a carbon system ingredient is used for a negative-electrode active material for a phase change like [ this  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ]  $\text{LiCoO}_2$ , the discharge capacity which can be used when it considers as a cell actually will decrease to 90 - 105 mAh/g extent. When using  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as positive active material so that clearly also from this, cell capacity cannot be made larger than the case where  $\text{LiCoO}_2$  is used as positive active material.

[0011] Moreover, when the true density of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  is 4.0 - 4.2 g/cm<sup>3</sup> and a quite low value and the restoration nature as positive active material is considered to the true density of  $\text{LiCoO}_2$  being 4.9 - 5.1 g/cm<sup>3</sup>, disadvantage will be further produced in respect of capacity.

[0012] Furthermore, in the lithium secondary battery using  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as positive active material, since the structure of  $2\text{OLiMn}_4$  the very thing in charge and discharge is unstable, the problem of being worse than a  $\text{LiCoO}_2$  system cell also has a cycle property.

[0013] In order to solve such a problem, examination which uses as a positive-electrode ingredient the lithium manganic acid ghost of the shape of a layer, such as  $\text{LiMnO}_2$ , which has structure which is different in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  is also performed. However, as a result of this invention persons' performing examination detailed about this oxide, it traced that physical properties, such as that structure, property, etc., changed notably according to the process until the existence and the class of element which constitutes an oxide in addition to a presentation especially Li, and Mn of a compound, a quantitative ratio, and its oxide are formed etc.

[0014] For example, when the presentation of a spinel mold lithium manganic acid ghost

(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) is changed and the average valence of Mn approaches trivalent, distortion arises in the crystal structure of the above-mentioned oxide, and a lifting and LiMnO<sub>2</sub> are formed in \*\*\*\*\* in a phase change from cubic Spinel structure. Since it is generated in connection with the charge and discharge in the potential field of the 3V neighborhood to a lithium, the phase change from this cubic to \*\*\*\*\* cannot do the same usage as the above-mentioned lithium secondary battery by which charge and discharge are carried out on the electrical potential difference of about 4v.

[0015] Moreover, when the configuration mole ratio (Li/Mn) of Li and Mn is set to 1, the crystal structure of LiMnO<sub>2</sub> shows orthorhombic system for the Jahn Teller effect by trivalent Mn.

[0016] Charge and discharge are electrochemically [ Li quantitative ratio / in 0-1.0 ] possible for this compound (LiMnO<sub>2</sub>), and a theory top serves as discharge capacity of about 285 mAh/g. However, since phase transition happens to spinel type structure as the rate of tetravalent Mn increases at the time of initial charge, the configuration from which an early charge-and-discharge curve and the charge-and-discharge curve of the 2nd henceforth differ is not only shown, but the discharge capacity at the time of stopping discharge on the electrical potential difference beyond 3.5V decreases considerably rather than a theoretical value. Furthermore, since the structural change accompanied by migration of Mn is produced in charge and discharge, it is lacking in cycle endurance, and has the problem of rapid charge and discharge not being made.

[0017] Therefore, in order to put the lithium manganic acid ghost of the shape of a layer, such as LiMnO<sub>2</sub>, in practical use, technical problems including the endurance in stabilization of the crystal structure, high-capacity-izing by the reversible improvement by charge and discharge, and a charge-and-discharge cycle needed to be solved.

[0018] It is characterized by offering the nonaqueous rechargeable battery which this invention was made as a result of repeating research wholeheartedly that said conventional problem should be solved, and whose structure was stable, was excellent in the reversibility of charge and discharge, and the endurance over a charge-and-discharge cycle, and was excellent in endurance, such as offering a lithium content multiple oxide with the high energy density per volume, and a cycle property which used this for the positive electrode further.

[0019]

[Means for Solving the Problem] this invention -- general formula  $\text{Li}_{1+x+\alpha} \text{nickel}_{(1-x-y+\delta)/2} \text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2} \text{MyO}_2$  -- [ -- however It is  $0 \leq x \leq 0.05$ ,  $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ ,  $0 \leq y \leq 0.2$ , and  $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ . M -- Co -- or -- Co -- Ti -- Cr -- Fe -- Cu -- Zn -- aluminum -- germanium -- and -- Sn -- from -- becoming -- a group -- from -- choosing -- having had -- one -- a sort -- more than -- an element -- ] -- expressing -- having -- a presentation -- having -- and -- the -- true density -- 4.55 - 4.95 -- g/cm -- three -- it is -- a lithium -- content -- a multiple oxide -- providing -- a thing -- it is .

[0020] Or when addition reinforcement of the diffraction (003) peak to which it has the presentation expressed with the above-mentioned general formula, and angle-of-diffraction 2theta exists near 18 degree in the X diffraction measurement using CuK alpha rays, and the diffraction (104) peak which exists near 44 degree is set to I18 and I44, respectively, the ratios I44/I18 offer the lithium content multiple oxide which is  $0.9 < I44/I18 \leq 1.2$ .

[0021] moreover -- as a mode with this invention different from the above -- general

formula  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{nickel}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{MyO}_2$  -- [ -- however It is  $0 \leq x \leq 0.05$ ,  $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ ,  $0.2 < y \leq 0.4$ , and  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ . M -- Co -- or -- Co -- Ti -- Cr -- Fe -- Cu -- Zn -- aluminum -- germanium -- and -- Sn -- from -- becoming -- a group -- from -- choosing -- having had -- one -- a sort -- more than -- an element -- ] -- expressing -- having -- a presentation -- having -- and -- the -- true density -- 4.75 - 4.95 -- g/cm -- three -- it is -- a lithium -- content -- a multiple oxide -- providing -- a thing -- it is .

[0022] Or when addition reinforcement of the diffraction (003) peak to which it has the presentation expressed with the above-mentioned general formula, and angle-of-diffraction  $2\theta$  exists near 18 degree in the X diffraction measurement using CuK alpha rays, and the diffraction (104) peak which exists near 44 degree is set to I18 and I44, respectively, the ratios  $I_{44}/I_{18}$  offer the lithium content multiple oxide which is  $0.7 \leq I_{44}/I_{18} \leq 1$ .

[0023] moreover -- as mode with still more nearly another this invention -- general formula  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{nickel}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{MyO}_2$  -- [ -- however It is  $0 \leq x \leq 0.05$ ,  $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ ,  $0.2 < y \leq 0.4$ , and  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ . M -- Ti -- Cr -- Fe -- Co -- Cu -- Zn -- aluminum -- germanium -- and -- Sn -- from -- becoming -- a group -- from -- choosing -- having had -- one -- a sort -- more than -- an element -- ] -- expressing -- having -- a presentation -- having -- nickel -- Mn -- and -- M -- a quantitative ratio -- 1:1:1 -- it is -- or -- or -- the -- near -- it is -- a lithium -- content -- a multiple oxide -- providing -- a thing -- it is .

[0024] Furthermore, this invention offers the following manufacture approaches as an approach of compounding the above-mentioned lithium content multiple oxide.

[0025] That is, the manufacture approach of the lithium content multiple oxide characterized by forming the multiple oxide of the same layer structure as  $\text{LiNiO}_2$  is offered by mixing the conjugated compound which contains nickel and Mn as a configuration element at least, and the compound of Li by the predetermined ratio, carrying out preheating of this at the temperature of 250-850 degrees C for 0.5 to 30 hours, and calcinating with a burning temperature still higher than the temperature at the time of said preheating.

[0026] Moreover, the manufacture approach of the lithium content multiple oxide characterized by forming the multiple oxide of the same layer structure as  $\text{LiNiO}_2$  is offered by mixing the conjugated compound which contains nickel and Mn as a configuration element at least, and the compound of Li by the predetermined ratio, carrying out preheating of this at the temperature of 250-850 degrees C in the ambient atmosphere containing oxygen, and calcinating with a burning temperature still higher than the temperature at the time of said preheating.

[0027] Moreover, the conjugated compound which contains at least nickel, Mn, and M [however, one or more sorts of elements chosen from the group which M becomes from Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, aluminum, germanium, and Sn] as a configuration element, By mixing the compound of Li by the predetermined ratio, carrying out preheating of this at the temperature of 250-850 degrees C for 0.5 to 30 hours, and calcinating with a burning temperature still higher than the temperature at the time of said preheating The manufacture approach of the lithium content multiple oxide characterized by forming the multiple oxide of the same layer structure as  $\text{LiNiO}_2$  is offered.

[0028] Furthermore, the conjugated compound which contains at least nickel, Mn, and M

[however, one or more sorts of elements chosen from the group which M becomes from Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, aluminum, germanium, and Sn] as a configuration element, By mixing the compound of Li by the predetermined ratio, carrying out preheating of this at the temperature of 250-850 degrees C in the ambient atmosphere containing oxygen, and calcinating with a burning temperature still higher than the temperature at the time of said preheating The manufacture approach of the lithium content multiple oxide characterized by forming the multiple oxide of the same layer structure as  $\text{LiNiO}_2$  is offered.

[0029]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of implementation of invention explains this invention more concretely. the lithium content multiple oxide of this invention -- general formula  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{nickel}_{(1-x-y+\delta)}/2\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)}/2\text{MyO}_2$  -- [ -- however It is  $0 \leq x \leq 0.05$ ,  $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ , and  $0 \leq y \leq 0.4$ . -  $0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (at however, the time of  $0 \leq y \leq 0.2$ ), or  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  It is at (however, the time of  $0.2 < y \leq 0.4$ ). M Ti, Cr, Fe -- Co -- Cu -- Zn -- aluminum -- germanium -- and -- Sn -- from -- becoming -- a group -- from -- choosing -- having had - one -- a sort -- more than -- an element -- ] -- expressing -- having -- at least -- nickel -- Mn -- a configuration -- an element -- \*\*\*\*\* -- containing -- and -- nickel -- Mn -- a quantitative ratio -- 1:1 -- becoming -- a presentation -- a core -- \*\* -- having carried out - very -- restricting -- having had -- a presentation -- the range -- a multiple oxide -- it is .

[0030] In this invention, it is based on the following reasons as a lithium content multiple oxide that only the above limited presentation range is chosen. That is, in a lithium manganic acid ghost, if the rate of trivalent Mn increases as mentioned above, distortion will arise in the crystal structure for the Jahn Teller effect, and the problem that the potential of charge and discharge falls will arise. Therefore, although it is necessary to make the valence of Mn into the value near tetravalence, since phase transition becomes easy to happen to spinel type structure as the rate of tetravalent Mn increases, to realize stabilization of the crystal structure is needed.

[0031] To the above-mentioned technical problem, this invention persons made  $\text{LiMnO}_2$  contain Li superfluously, enlarged the average valence of Mn, or considered Mn of  $\text{LiMnO}_2$  that it is effective to permute with the element which can be constituted in stability, for example, Co, nickel, etc., and examined the layer-like lithium content multiple oxide for it in the detail about the class of the quantitative ratio of Li, and permutation element, and its quantitative ratio.

[0032] Consequently, it is based on the presentation expressed with the general formula of  $1/2:1/2$ ,  $\text{LiNi}_1 / 2\text{Mn}_1$  used as  $1:1 / 2\text{O}_2$ , by the quantitative ratio of nickel and Mn. [ i.e., ] nickel and Mn are permuted by Li every [  $2 / x$  ], respectively, and, only in  $\delta/2$  and  $-\delta/2$ , the quantitative ratio of nickel and Mn shifts from  $1/2:1/2$ , respectively. The quantitative ratio of Li has width of face only for  $\alpha$ . nickel and Mn every [  $2 / y$  ], respectively Element M The presentation permuted by (however, one or more sorts of elements chosen from the group which M becomes from Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, aluminum, germanium, and Sn), namely, general formula  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{nickel}_{(1-x-y+\delta)}/2\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)}/2\text{MyO}_2$  -- [ -- however It is  $0 \leq x \leq 0.05$ ,  $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ , and  $0 \leq y \leq 0.4$ . -  $0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (at however, the time of  $0 \leq y \leq 0.2$ ), or  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  ( -- however --  $0.2 < y \leq 0.4$  -- the time -- ) -- it is -- M -- Ti -- Cr -- Fe -- Co -- Cu -- Zn -- aluminum -- germanium -- and -- Sn -- from -- becoming -- a group -- from -- choosing -- having had -- one -- a sort -- more than -- an element -- ] --

expressing -- having -- a presentation -- the range -- setting -- It turned out that the layer-like crystal structure is stabilized and the lithium content multiple oxide excellent in the reversibility of the charge and discharge in the potential field of the 4V neighborhood or the endurance over a charge-and-discharge cycle is obtained. Especially, when it was  $y > 0$  (i.e., when Element M is added), it also turned out that it becomes the lithium content multiple oxide which has the more excellent property.

[0033] This is considered to be because for migration of Mn under crystal to be controlled in the case of the dope of Li in that the average valence of Mn in a lithium content multiple oxide takes the value near the tetravalence (about 3.3 - tetravalence), and charge and discharge, and a dedope. in addition, this invention -- setting -- as the valence of Mn -- X-ray absorption -- the value measured with the spectrum (XAS) was used.

[0034] Moreover, as mentioned above, it is stabilized, have layer-like structure and excel in the reversibility of charge and discharge, or the endurance over a charge-and-discharge cycle. When X diffraction measurement using CuK alpha rays is performed to the lithium content multiple oxide which contains nickel and Mn as a configuration element at least, angle-of-diffraction  $2\theta$  near 18 degree and near 44 degree Are LiNiO<sub>2</sub> (003), and one diffraction peak at which and (104) is equivalent to a diffraction peak exists at a time, respectively, and in the range which is 63 degrees - 66 degrees (108) And (110) turned out that the diffraction pattern was the multiple oxide of the single phase which has the same description as LiNiO<sub>2</sub> -- two diffraction peaks equivalent to a diffraction peak exist.

[0035] Furthermore, as a result of examining a diffraction pattern in a detail, when it sets to I18 and I44, respectively, the area, i.e., the addition reinforcement, of the diffraction peak near [ above-mentioned ] 18 degree and near 44 degree The ratios  $I_{44}/I_{18}$   $0.9 < I_{44}/I_{18} \leq 1.2$  The (however, time of  $0 < y \leq 0.2$ ), or  $0.7 \leq I_{44}/I_{18} \leq 1$  Difference  $\theta$  of the angle of diffraction ( $2\theta$ ) of two diffraction peaks which it is at (however, the time of  $0.2 < y \leq 0.4$ ), and are in the range of 63 degrees - the above-mentioned 66 degrees It also turned out that it has the description of being  $0.3 \text{ degree} \leq \theta \leq 0.6 \text{ degree}$  (at however, the time of  $0 < y \leq 0.2$ ), or  $0.55 \text{ degree} \leq \theta \leq 0.75 \text{ degree}$  (at however, the time of  $0.2 < y \leq 0.4$ ).

[0036] The charge-and-discharge curve of such a lithium content multiple oxide becomes the charge and discharge in the electrical-potential-difference field of the 4V neighborhood are possible, and possible [ using it as an alternative of LiCoO<sub>2</sub> which is the conventional positive active material ] like LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> which has the structure of a spinel mold.

[0037] Furthermore, it also turned out that true density serves as 4.55 - 4.95 g/cm<sup>3</sup> and a big value, and the lithium content multiple oxide which has the above-mentioned presentation serves as an ingredient which has a high volume energy density. Although the true density of the lithium content multiple oxide which contains Mn in the fixed range changes with the presentations a lot, structure is stabilized in the above-mentioned narrow presentation range, and since a single phase becomes is easy to be formed, it is considered to become a big value near the true density of LiCoO<sub>2</sub>. It turned out that it becomes a big value and becomes a three or more about 4.7 g/cm<sup>3</sup> high density multiple oxide in  $-0.015 \leq x + \alpha \leq 0.015$  especially at the time of the presentation near a stoichiometric ratio.

[0038] Moreover, although the lithium content multiple oxide of this invention is based on the presentation to which Mn is set to nickel and 1:1 like LiNi<sub>1</sub> / 2Mn<sub>1</sub> / 2O<sub>2</sub> as

mentioned above [ near the presentation from which the quantitative ratio of nickel, Mn, and M is set to 1:1:1 when presentation examination is furthermore carried out to a detail, i.e., the presentation which is expressed with general formula  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{M}_{1/3}/3\text{O}_2$ , and is set to  $y=1/3$ , ] It turned out that the lithium content multiple oxide which has the especially excellent property is obtained.

[0039] Above-mentioned general formula  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{nickel}_{(1-x-y+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{MyO}_2$  In (however, one or more sorts of elements chosen from the group which M becomes from Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, aluminum, germanium, and Sn) in

[ presentation ]  $0 \leq y \leq 0.2$  Although only a small value is permitted, a gap ( $\delta/2$ ) of the quantitative ratio of nickel and Mn in [ presentation ]  $0.2 < y \leq 0.4$  Since the stability of the crystal structure becomes higher and a single phase becomes is easy to be formed, even if a gap of the quantitative ratio of nickel and Mn becomes large, the lithium content multiple oxide made into the object can be obtained. For this reason, in the range which  $\delta$  can take at the time of  $0 \leq y \leq 0.2$ , in the above-mentioned general formula, the range which  $\delta$  can take becomes as large as  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  to  $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  and a narrow thing at the time of  $0.2 < y \leq 0.4$ .

[0040] Furthermore, in the presentation range of  $0.2 < y \leq 0.4$ , since true density became large rather than the compound of the presentation range of  $0 \leq y \leq 0.2$ , it also became clear that it is the ingredient which fitted high capacity-ization more. That is, with the compound of stoichiometric composition, the true density is [ in / to the true density being about 4.75 to 4.95 g/cm<sup>3</sup> / the presentation range of  $0 \leq y \leq 0.2$  ] about 4.55 to 4.74 g/cm<sup>3</sup> in the presentation range of  $0.2 < y \leq 0.4$ .

[0041] Here, the upper limit of  $y$  was set to 0.4 because it would become easy to produce problems -- an unusual appearance is formed into the multiple oxide made into the object, and the stability of a compound is spoiled -- if the presentation of permutations of  $y > 0.4$ , i.e., the amount in Element M, increased more than 0.4.

[0042] In addition, using the compound of the very large presentation range which includes the presentation range of the lithium content multiple oxide of this invention as a positive-electrode ingredient of a nonaqueous rechargeable battery is already indicated by the patent No. 3064655 official report, JP,9-199127,A, JP,10-69910,A, JP,2000-294242,A, etc. However, it is not what indicated that the lithium content multiple oxide of the property in which nickel and Mn which this invention shows were especially excellent in about 1:1 limited presentation range about above all was obtained, and this invention is not easily guessed from these advanced technology, either.

[0043] By the way, the above-mentioned lithium content multiple oxide is dramatically difficult for obtaining the single phase only by mixing and calcinating Li compound, Mn compound, nickel compound, etc. simply.

[0044] Since this has the slow diffusion rate in the inside of solid-states, such as nickel and Mn, it is difficult to make homogeneity diffuse these in a synthetic reaction, and it is considered to be the cause that said element is not distributed in the generated oxide at homogeneity.

[0045] Then, this invention persons acquired the knowledge that the single phase of the lithium content multiple oxide of this invention could be compounded comparatively easily, by calcinating the conjugated compound which contains nickel and Mn as a configuration element at least, and the compound of Li, as a result of repeating examination in a detail also about the approach of compounding the above-mentioned

oxide. That is, by compounding the conjugated compound of configuration elements, such as nickel and Mn, beforehand, and calcinating this with the compound of Li, said metallic element is distributed over homogeneity in an oxide formation reaction, and formation of a single phase is easy-ized. Of course, although the synthetic approach of the lithium content multiple oxide of this invention is not limited to the above-mentioned approach, it is thought that the physical properties of the multiple oxide to generate, i.e., the stability of structure and the reversibility of charge and discharge, true density, etc. change a lot by through what kind of synthetic process it passes.

[0046] Here as a conjugated compound which contains nickel and Mn as a configuration element at least For example, the coprecipitation compound which contains nickel and Mn at least, the compound by which hydrothermal synthesis was carried out,  $\text{nickel}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{nickel}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{OOH}$ , etc. can use the oxide or hydroxide of nickel and Mn preferably that what is necessary is just to use the compound which heat-treats the compound and them by which mechanical composition was carried out, and is obtained. in addition -- as a configuration element -- M (M -- Ti, Cr, Fe, Co, Cu, and Zn --) In compounding the lithium content multiple oxide containing one or more sorts of elements chosen from the group which consists of aluminum, germanium, and Sn Although the target oxide can be obtained by mixing and calcinating the conjugated compound which contains nickel and Mn at least, the compound of Li, and the compound containing M, if possible, it is desirable to use from the start nickel and Mn, and the conjugated compound that M contained further. Moreover, what is necessary is just to choose suitably the quantitative ratio of nickel, Mn, and M in the above-mentioned conjugated compound according to the presentation of a lithium content multiple oxide made into the object.

[0047] Moreover, as a compound of Above Li, various lithium salt can be used, for example, a lithium hydroxide and monohydrate, a lithium nitrate, a lithium carbonate, an acetic-acid lithium, a lithium bromide, a lithium chloride, lithium citrate, lithium fluoride, a lithium iodide, a lactic-acid lithium, an oxalic acid lithium, a phosphoric-acid lithium, a pyruvic-acid lithium, lithium sulfate, lithium oxide, etc. are mentioned, and a lithium hydroxide and monohydrate are most preferably used at the point which the gas which has an adverse effect on the environment of carbon dioxide gas, nitrogen oxides, a sulfur oxide etc. also in them do generate

[0048] The above-mentioned conjugated compound which contains nickel and Mn as a configuration element at least, and the compound of Li can compound the lithium content multiple oxide of this invention by calcinating at about 700-1100 degrees C for 1 to 24 hours in the ambient atmosphere which is mixed by the ratio according to the presentation of a lithium content multiple oxide mostly made into the object, for example, contains oxygen for said mixture.

[0049] As heat-treatment which is in charge of the above-mentioned baking, it is more desirable to once heat to temperature (about 250-850 degrees C) lower than burning temperature, to perform preheating by holding at the temperature, to carry out temperature up to burning temperature further, and to advance a reaction rather than carrying out temperature up at a stretch to predetermined temperature. It is because it is thought that the reaction of the compound of Li and the conjugated compound which contains nickel and Mn as a configuration element at least arises gradually in the generation process of the lithium content multiple oxide of this invention, and a lithium

content multiple oxide generates this eventually via an intermediate product. That is, when carrying out temperature up at a stretch to burning temperature, the problem that the lithium content multiple oxide which the compound of Li and the conjugated compound which contains nickel and Mn as a configuration element at least reacted to the culmination selectively, and generated by it blocks the reaction of an unreacted object, or the homogeneity of a presentation is spoiled may arise. Moreover, heating gradually is effective, also in order to shorten the time amount which a reaction process takes and to obtain a homogeneous lithium content multiple oxide. What is necessary is just to usually perform it in about 0.5 - 30 hours, although especially the time amount of this preheating is not restricted.

[0050] moreover, at the process which calcinates the mixture of said compound of Li, and the conjugated compound which contains nickel and Mn as a configuration element at least By solvents', such as ethanol's, distributing mixture, making it the shape of a slurry, carrying out grade mixing for 30 - 60 minutes with a planet mold ball mill etc., and using what dried this, although the mixture by which dry blending was carried out may be used as it is Since the homogeneity of the lithium content multiple oxide compounded increases further, it is desirable.

[0051] What is necessary is just to carry out as an ambient atmosphere of the above-mentioned heat-treatment in the mixed ambient atmosphere of inert gas, such as inside of the ambient atmosphere containing oxygen, i.e., air, and an argon, helium, nitrogen, and oxygen gas, or oxygen gas. As for the rate of the oxygen in an ambient atmosphere, it is desirable to make it to 10% or more by the volume ratio.

[0052] As a flow rate of the above-mentioned gas, it is desirable to carry out above by 1dm<sup>3</sup>/per 100g of said mixture, and the amount of 1 - 5dm<sup>3</sup>/is more desirable. When there are few quantities of gas flow (i.e., when a gas flow rate is slow), a reaction advances to an ununiformity and it becomes easy to generate impurities, such as Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>.

[0053] By using the lithium content multiple oxide of this invention obtained by approach which was described above as positive active material, a nonaqueous rechargeable battery is produced as follows, for example.

[0054] the positive electrode which added binders, such as polytetrafluoroethylene and polyvinylidene fluoride, and was mixed with electric conduction assistants, such as a scale-like graphite and acetylene black, when the above-mentioned lithium content multiple oxide took the positive electrode -- the base which serves as the operation as a charge collector, using a mixture as it is -- spreading -- or impregnation is carried out, and it unites with a base and uses. As a base, the network of metals, such as aluminum, stainless steel, titanium, and copper, a punching metal, an expanded metal, form metal, a metallic foil, etc. can be used, for example.

[0055] In addition, as positive active material, although only the above-mentioned lithium content multiple oxide may be used, it can mix with other active materials, or can also use as complex with other active materials. For example, since the above-mentioned lithium content multiple oxide is inferior in electronic conduction nature compared with a lithium content cobalt oxide like LiCoO<sub>2</sub>, the problem that high current discharge and the voltage drop in the discharge last stage become large tends to generate it. However, from mixing and using the lithium content cobalt oxide which is excellent in electronic conduction nature, the above-mentioned voltage drop is controlled and a discharge

property can be raised. As this lithium content cobalt oxide, compounds, such as  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  which permuted a part of Co besides  $\text{LiCoO}_2$  with other elements, for example, nickel, can also be used. In this case, if the rate of a lithium content cobalt oxide is made [ many ] too much, since it will become easy for endurance, such as an elevated-temperature storage property, to fall, it is necessary to carry out to 50% or less of the whole active material at the rate of a mass ratio.

[0056] Moreover, as an active material of the above-mentioned positive electrode and the negative electrode made to counter, although a lithium or a lithium content compound is usually used, as the lithium content compound, alloys which contain as a subject the elements which can form a lithium and an alloy, or those elements, such as lithium alloys, such as a Li-aluminum alloy, a Li-Pb alloy, a Li-In alloy, and a Li-Ga alloy, and Si, Sn, a Mg-Si alloy, are mentioned. Furthermore, carbonaceous ingredients, such as a graphite besides oxide system ingredients, such as Sn oxide and Si oxide, and fibrous carbon, a lithium content compound nitride, etc. can be used. Moreover, what compound-ized two or more above-mentioned ingredients may be used, and the complex of a carbonaceous ingredient and Si etc. is used preferably. In addition, the same approach as the case of the above-mentioned positive electrode can be used also about production of a negative electrode.

[0057] As a ratio of the active material in the above-mentioned positive electrode and a negative electrode, although it changes also with classes of negative-electrode active material, generally the property of the above-mentioned lithium content multiple oxide can be well used by being referred to as  $(\text{the mass of positive active material}) / (\text{mass of a negative-electrode active material}) = 1.5-3.5$ . However, since the capacity of a negative electrode becomes large too much by the above-mentioned ratio in using complex with other components, such as an alloy which contains as a subject the elements as a negative-electrode active material which can form a lithium and an alloy, and those elements, lithium content compound nitrides or those ingredients, and a carbonaceous ingredient, it is desirable to be referred to as  $(\text{the mass of positive active material}) / (\text{mass of a negative-electrode active material}) = 4-7$ .

[0058] As nonaqueous electrolyte in the nonaqueous rechargeable battery of this invention, the liquefied electrolyte of the organic solvent system which dissolved the electrolyte in the organic solvent, i.e., the electrolytic solution, the polymer electrolyte which made said electrolytic solution hold in a polymer can be used. Although especially the organic solvent contained in the electrolytic solution or a polymer electrolyte is not limited, it is desirable that chain-like ester is included from the point of a load characteristic. As such chain-like ester, organic solvents, such as carbonate of the shape of a chain represented by dimethyl carbonate, diethyl carbonate, and ethyl methyl carbonate, and ethyl acetate, pro pyrone acid methyl, are mentioned, for example. These chain-like ester may be independent, or two or more sorts may be mixed and used for it, for the improvement of low temperature-dependency-characteristics nature, it is desirable that the above-mentioned chain-like ester occupies more than 50 volume % in [ all ] an organic solvent, and it is more desirable especially that especially chain-like ester occupies more than 65 volume % in [ all ] an organic solvent.

[0059] However, as an organic solvent, in order to aim at improvement in discharge capacity rather than it constitutes only from above-mentioned chain-like ester, it is desirable to mix and use ester with high (permittivity: 30 or more) permittivity for the

above-mentioned chain-like ester. As an example of such ester, the annular carbonate represented by ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate, and vinylene carbonate, gamma-butyrolactone, an ethylene glycol azeotrope, etc. are mentioned, for example, and the ester of cyclic structures, such as ethylene carbonate and propylene carbonate, is more desirable especially.

[0060] As for especially the ester with such a high dielectric constant, it is desirable to contain more than 20 volume % more than all 10 volume [ in an organic solvent ] % from the point of discharge capacity. Moreover, from the point of a load characteristic, below 40 volume % is desirable and below 30 volume % is more desirable.

[0061] Moreover, as a solvent which can be used together in addition to ester with the above-mentioned high dielectric constant, 1, 2-dimethoxyethane, 1, 3-dioxolane, a tetrahydrofuran, a 2-methyl-tetrahydrofuran, diethylether, etc. are mentioned, for example. In addition, an amine imide series organic solvent, \*\* sulfur or a fluorine-containing organic solvent, etc. can be used.

[0062] As an electrolyte dissolved in an organic solvent, for example  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  and  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{LiCnF}_{2n+1}\text{SO}_3$  ( $n \geq 2$ ) etc. -- independent -- or two or more sorts are mixed and it is used.  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ , etc. from which a good charge-and-discharge property is acquired especially are used preferably. Although especially the concentration of the electrolyte in the electrolytic solution is not limited, 0.3 - 1.7 mol/dm<sup>3</sup>, especially its about three 0.4 - 1.5 mol/dm are desirable.

[0063] Moreover, in order to raise the safety and storage property of a cell, nonaqueous electrolyte may be made to contain an aromatic compound. As an aromatic compound, the benzenes which has alkyl groups, such as cyclohexylbenzene and t-butylbenzene, a biphenyl, or fluorobenzenes are used preferably.

[0064] What reinforcement comes out enough and can moreover hold many electrolytic solutions as a separator is good, from such a viewpoint, it is 5-50 micrometers in thickness, and microporous films, nonwoven fabrics, etc. made from polyolefine of the product made from polypropylene, the product made from polyethylene, a propylene, and ethylene, such as a copolymer, are used preferably. Although the property of a cell becomes easy to deteriorate in a charge-and-discharge cycle, elevated-temperature storage, etc. when 5-20 micrometers and a thin separator are used especially, since the lithium content multiple oxide of this invention is excellent in stability, even if it uses such a thin separator, it can be stabilized, and can operate a cell.

[0065]

[Example] Next, the example of this invention is explained. However, this invention is not limited only to those examples.

[0066] (Example 1) Preparing the aqueous ammonia which adjusted pH to about 12 by addition of a sodium hydroxide in a reaction container, and strong-stirring this, the mixed water solution which contains a nickel sulfate and manganese nitrate 1 mol/dm<sup>3</sup> every 3, respectively, and the aqueous ammonia of 25 mass % were dropped [ into this ] using the metering pump at a rate for a part for 46cm<sup>3</sup>/, and 3.3cm<sup>3</sup>/, respectively, and the coprecipitation compound of nickel and Mn was made to generate. At this time, dropping of the sodium-hydroxide water solution of the concentration of 3.2 mol/dm<sup>3</sup> was also simultaneously performed so that the temperature of reaction mixture might be held at 50 degrees C and pH of reaction mixture might be maintained to the about 12 neighborhoods.

Furthermore, it was made to react, purging nitrogen gas at a rate for 1 dm<sup>3</sup>/on the occasion of a reaction, so that the ambient atmosphere of reaction mixture may turn into an inert atmosphere.

[0067] After rinsed, filtered and dried the obtained product, having considered as the hydroxide which contains Mn at a rate of nickel and 1:1, having carried out weighing capacity of 0.2 mols of this hydroxide, and the 0.198-mol LiOH-H<sub>2</sub>O, distributing that mixture by ethanol and making it the shape of a slurry, mixed for 40 minutes with the planet mold ball mill, it was made to dry at a room temperature, and mixture was prepared. Subsequently, the lithium content multiple oxide was compounded by performing preheating, carrying out temperature up to 1000 more degrees C, and calcinating for 12 hours by putting the mixture into the crucible made from an alumina, heating to 800 degrees C in the air current for 1 dm<sup>3</sup>/, and holding at the temperature for 2 hours. The mortar ground the prepared compound and it was saved in the desiccator as fine particles.

[0068] About the fine particles of the above-mentioned oxide, when the presentation was measured with atomic-absorption-analysis equipment, it turned out that it is the presentation expressed with Li<sub>0.99</sub>Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>. in order [ moreover, ] to perform phase analysis of the above-mentioned compound -- BL4 beam port of the superconduction small radiation light source "aurora" (Sumitomo Electric Industries make) of the Ritsumeikan University SR pin center, large -- using -- the X-ray absorption of Mn -- the spectrum (XAS) was performed. Analysis of the obtained data was performed using analysis software "REX" (product made from the Rigaku electrical machinery) based on reference [Journal of the Electrochemical Society and 146p2799-2809 (1999)]. In order to determine the valence of Mn of the above-mentioned compound, moreover, as a correlation sample MnO<sub>2</sub> and LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> (correlation sample as a compound with which an average valence both has tetravalent Mn), LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (correlation sample as a compound with which an average valence has Mn of 3.5 \*\*), LiMnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (correlation sample as a compound with which an average valence both has trivalent Mn), and MnO (correlation sample as a compound with which an average valence has divalent Mn) were used. It asked for the regression line showing the relation between K absorption end location of Mn of each correlation sample, and the valence of Mn, and since K absorption end location of Mn of the above-mentioned compound was almost the same as K absorption end location of MnO<sub>2</sub> and LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>, the average valence of Mn of the above-mentioned compound was able to be mostly found with tetravalence.

[0069] Since a compound suitable as a correlation sample which has nickel more than trivalent about nickel was not able to come to hand, accuracy was not able to be asked for the valence, but since NiO and LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>, and K absorption end location whose average valence is the compound which has divalent nickel were almost the same, it was presumed that the average valence of nickel of the above-mentioned compound is divalent mostly.

[0070] (Example 2) Weighing capacity of 0.198 mols of hydroxides contained at a rate of nickel and Mn 1:1 which were compounded like the example 1, and the 0.202-mol LiOH-H<sub>2</sub>O was carried out, and the lithium content multiple oxide expressed with Li<sub>1.01</sub>Ni<sub>0.495</sub>Mn<sub>0.495</sub>O<sub>2</sub> like an example 1 below was compounded.

[0071] (Example 3) Weighing capacity of 0.196 mols of hydroxides contained at a rate of

nickel and Mn1:1 which were compounded like the example 1, and the 0.204-mol LiOH-H<sub>2</sub>O was carried out, and the lithium content multiple oxide expressed with Li1.02nickel0.49Mn 0.49O<sub>2</sub> like an example 1 below was compounded.

[0072] (Example 4) Weighing capacity of 0.194 mols of hydroxides contained at a rate of nickel and Mn1:1 which were compounded like the example 1, and the 0.206-mol LiOH-H<sub>2</sub>O was carried out, and the lithium content multiple oxide expressed with Li1.03nickel0.485Mn 0.485O<sub>2</sub> like an example 1 below was compounded.

[0073] (Example 5) Weighing capacity of 0.192 mols of hydroxides contained at a rate of nickel and Mn1:1 which were compounded like the example 1, and the 0.208-mol LiOH-H<sub>2</sub>O was carried out, and the lithium content multiple oxide expressed with Li1.04nickel0.48Mn 0.48O<sub>2</sub> like an example 1 below was compounded.

[0074] (Example 6) Weighing capacity of 0.19 mols of hydroxides contained at a rate of nickel and Mn1:1 which were compounded like the example 1, and the 0.21-mol LiOH-H<sub>2</sub>O was carried out, and the lithium content multiple oxide expressed with Li1.05nickel0.475Mn 0.475O<sub>2</sub> like an example 1 below was compounded.

[0075] (Example 7) The hydroxide which contains nickel, Mn, and Co at a rate of 4.5:4.5:1 was obtained like the example 1 except the mixed water solution which contains a nickel sulfate, manganese nitrate, and cobalt sulfate at a rate of 0.9 mol/dm<sup>3</sup>, 0.9 mol/dm<sup>3</sup>, and 0.2 mol/dm<sup>3</sup>, respectively having been dropped. The lithium content multiple oxide expressed with Li0.99nickel0.45Mn0.45Co 0.1O<sub>2</sub> like an example 1 below was compounded.

[0076] (Example 8) The lithium content multiple oxide expressed with Li0.99nickel0.375Mn0.375Co 0.25O<sub>2</sub> was compounded like the example 1 except the mixed water solution which contains a nickel sulfate, manganese nitrate, and cobalt sulfate at a rate of 0.75 mol/dm<sup>3</sup>, 0.75 mol/dm<sup>3</sup>, and 0.5 mol/dm<sup>3</sup>, respectively having been dropped.

[0077] (Example 9) The lithium content multiple oxide expressed with Li0.99nickel0.34Mn0.33Co 0.33O<sub>2</sub> was compounded like the example 1 except the mixed water solution which contains a nickel sulfate, manganese nitrate, and cobalt sulfate at a rate of 0.67 mol/dm<sup>3</sup>, 0.66 mol/dm<sup>3</sup>, and 0.66 mol/dm<sup>3</sup>, respectively having been dropped.

[0078] (Example 10) The lithium content multiple oxide expressed with Li0.99nickel0.3Mn0.3Co 0.4O<sub>2</sub> was compounded like the example 1 except the mixed water solution which contains a nickel sulfate, manganese nitrate, and cobalt sulfate at a rate of 0.6 mol/dm<sup>3</sup>, 0.6 mol/dm<sup>3</sup>, and 0.8 mol/dm<sup>3</sup>, respectively having been dropped.

[0079] (Example 1 of a comparison) The prismatic crystal lithium manganic acid ghost which carries out weighing capacity of 0.2-mol LiOH-H<sub>2</sub>O and 0.2-mol MnOOH, is mixed for 30 minutes with a planet mold ball mill, considers as mixture, puts this into the crucible made from an alumina, calcinates at 450 degrees C in the nitrogen air current for 1dm<sup>3</sup>/for 10 hours, and is expressed with LiMnO<sub>2</sub> was compounded.

[0080] (Example 2 of a comparison) Weighing capacity of 0.18 mols of hydroxides contained at a rate of nickel and Mn1:1 which were compounded like the example 1, and the 0.22-mol LiOH-H<sub>2</sub>O was carried out, and the lithium content multiple oxide expressed with Li1.1nickel0.45Mn 0.45O<sub>2</sub> like an example 1 below was compounded.

[0081] (Example 3 of a comparison) The lithium content multiple oxide expressed with Li0.99nickel0.25Mn0.25Co 0.5O<sub>2</sub> was compounded like the example 1 except the mixed

water solution which contains a nickel sulfate, manganese nitrate, and cobalt sulfate at a rate of 0.5 mol/dm<sup>3</sup>, 0.5 mol/dm<sup>3</sup>, and 1 mol/dm<sup>3</sup>, respectively having been dropped.

[0082] (Example 4 of a comparison) The lithium content multiple oxide expressed with Li<sub>0.99</sub>Ni<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.6</sub>O<sub>2</sub> was compounded like the example 1 except the mixed water solution which contains a nickel sulfate, manganese nitrate, and cobalt sulfate at a rate of 0.4 mol/dm<sup>3</sup>, 0.4 mol/dm<sup>3</sup>, and 1.2 mol/dm<sup>3</sup>, respectively having been dropped.

[0083] (Example 5 of a comparison) The lithium content multiple oxide expressed with Li<sub>0.99</sub>Ni<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub> was compounded like the example 1 except the mixed water solution which contains a nickel sulfate and manganese nitrate at a rate of 0.5 mol/dm<sup>3</sup> and 1.5 mol/dm<sup>3</sup>, respectively having been dropped.

[0084] (Example 6 of a comparison) The lithium content multiple oxide expressed with Li<sub>0.99</sub>Ni<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> was compounded like the example 7 except having made the rate of the nickel sulfate in an example 7, and manganese nitrate into 1.2 mol/dm<sup>3</sup> and 0.6 mol/dm<sup>3</sup>, respectively. Namely, as for an example 7, in the lithium content multiple oxide of the example 6 of a comparison, only the quantitative ratios of nickel and Mn differ.

[0085] (Example of reference) The lithium content multiple oxide which carries out weighing capacity of 0.2 mols LiOH-H<sub>2</sub>O and 0.1-mol nickel (OH)<sub>2</sub>, and the 0.1-mol MnOOH, is mixed for 30 minutes with a planet mold ball mill, considers as mixture, puts this into the crucible made from an alumina, calcinates in 800-degree C air for 10 hours, and is expressed with the presentation of LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> was compounded.

[0086] The list of each lithium content multiple oxide of the compound above-mentioned examples 1-10, the examples 1-6 of a comparison, and the example of reference was shown in a table 1.

[0087]

[A table 1]

	組成 $[Li_{1-x+y+z}Ni_{(1-x-y+z)}Mn_{(1-x-y-z)}Co_x]O_2$	x	x+a	y	δ
実施例 1	Li <sub>0.99</sub> Ni <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.9</sub> O <sub>2</sub>	0	-0.01	0	0
実施例 2	Li <sub>1.01</sub> Ni <sub>0.495</sub> Mn <sub>0.495</sub> O <sub>2</sub>	0.01	0.01	0	0
実施例 3	Li <sub>1.02</sub> Ni <sub>0.48</sub> Mn <sub>0.48</sub> O <sub>2</sub>	0.02	0.02	0	0
実施例 4	Li <sub>1.03</sub> Ni <sub>0.465</sub> Mn <sub>0.465</sub> O <sub>2</sub>	0.03	0.03	0	0
実施例 5	Li <sub>1.04</sub> Ni <sub>0.45</sub> Mn <sub>0.45</sub> O <sub>2</sub>	0.04	0.04	0	0
実施例 6	Li <sub>1.05</sub> Ni <sub>0.435</sub> Mn <sub>0.435</sub> O <sub>2</sub>	0.05	0.05	0	0
実施例 7	Li <sub>0.99</sub> Ni <sub>0.45</sub> Mn <sub>0.45</sub> Co <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	0	-0.01	0.1	0
実施例 8	Li <sub>0.99</sub> Ni <sub>0.375</sub> Mn <sub>0.375</sub> Co <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub>	0	-0.01	0.25	0
実施例 9	Li <sub>0.99</sub> Ni <sub>0.33</sub> Mn <sub>0.33</sub> Co <sub>0.33</sub> O <sub>2</sub>	0	-0.01	0.33	0.01
実施例 10	Li <sub>0.99</sub> Ni <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> Co <sub>0.4</sub> O <sub>2</sub>	0	-0.01	0.4	0
比較例 1	LiMnO <sub>2</sub>	0	0	0	-1
比較例 2	Li <sub>1.1</sub> Ni <sub>0.45</sub> Mn <sub>0.45</sub> O <sub>2</sub>	0.1	0.1	0	0
比較例 3	Li <sub>0.99</sub> Ni <sub>0.25</sub> Mn <sub>0.25</sub> Co <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	0	-0.01	0.5	0
比較例 4	Li <sub>0.99</sub> Ni <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.2</sub> Co <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	0	-0.01	0.5	0
比較例 5	Li <sub>0.99</sub> Ni <sub>0.25</sub> Mn <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub>	0	-0.01	0	-0.5
比較例 6	Li <sub>0.99</sub> Ni <sub>0.6</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	0	-0.01	0.1	0.3
参考例	LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	0	0	0	0

[0088] X diffraction measurement by CuK alpha rays was performed about the lithium content multiple oxide of the examples 1-10 of above-mentioned this invention, the examples 1-6 of a comparison, and the example of reference. Although the lithium content multiple oxide of the examples 1-10 of this invention, the examples 2-6 of a

comparison, and the example of reference showed the X diffraction pattern of LiNiO<sub>2</sub> which has layer-like structure, and resemblance, the peak which shows generation of an unusual appearance was also accepted in the X diffraction pattern of the examples 3-5 of a comparison, and the example of reference. Moreover, the X diffraction pattern of the example 1 of a comparison was a pattern of the prismatic crystal with which LiNiO<sub>2</sub> differs. About the examples 1-10, the example 2 of a comparison, and the example 6 of a comparison of this invention It is one at a time that the peak resulting from generation of an unusual appearance was not accepted, i.e., the diffraction peak to which angle-of-diffraction 2theta exists near 18 degree and near 44 degree, respectively. From the number of the diffraction peaks which exist in the range of 63 degrees - 66 degrees having been two, it was checked that the obtained oxide is the single phase of the lithium content multiple oxide which has the structure of LiNiO<sub>2</sub> and resemblance. In addition, although the peak by Kalpha1 line of Cu was adjoined and the peak by Kalpha2 line was also accepted in the diffraction peak which exists in the range of 63 degrees - 66 degrees, in this invention, only the peak by said Kalpha1 line is considered as a diffraction peak which exists within the limits of 63 degrees - 66 degrees.

[0089] The X diffraction pattern of an example 1, an example 8, an example 9, the example 4 of a comparison, and the example 5 of a comparison was illustrated as drawing 1 - drawing 5 among the above.

[0090] Moreover, the value measured about difference thetaa of the ratio (I<sub>44</sub>/I<sub>18</sub>) of the addition reinforcement I<sub>18</sub> and I<sub>44</sub> of the diffraction peak near 18 degree and near 44 degree and the angle of diffraction of two diffraction peaks which exist in the range of 63 degrees - 66 degrees was shown in a table 2. In addition, crystal structures differ, and in the lithium content multiple oxide of the examples 3-5 of a comparison, and the example of reference, by generation of an unusual appearance, since three or more diffraction peaks existed in the range of 63 degrees - 66 degrees, the lithium content multiple oxide of the example 1 of a comparison has not indicated the data of those compounds to be the thing of this invention to a table 2.

[0091]

[A table 2]

	X 線 回 折 測 定	
	積算強度比 (I <sub>44</sub> /I <sub>18</sub> )	回折角 2θ の差 (度)
実施例 1	1.13	0.313
実施例 2	1.14	0.348
実施例 3	1.10	0.390
実施例 4	1.11	0.435
実施例 5	1.08	0.510
実施例 6	1.06	0.555
実施例 7	1.04	0.553
実施例 8	0.88	0.672
実施例 9	0.83	0.700
実施例 10	0.77	0.617
比較例 2	0.99	0.625
比較例 6	0.83	0.600

[0092] In the lithium content multiple oxide of the examples 1-7 which are  $0 \leq y \leq 0.2$ , the addition intensity ratios I<sub>44</sub>/I<sub>18</sub> were in the range of 0.9-1.2, and difference thetaa of an angle of diffraction was in the range of 0.3 degrees - 0.6 degrees. Moreover, in the examples 8-10 which are  $0.2 < y \leq 0.4$ , the range of I<sub>44</sub>/I<sub>18</sub> was 0.7-1, and the range of

thetaa was 0.55 degrees - 0.75 degrees. On the other hand in the example 2 of a comparison and the example 6 of a comparison from which the presentation separated from the range of this invention, either I44/I18 or thetaa had deviated from the above-mentioned range, and three or more diffraction peaks existed in the range of 63 degrees - 66 degrees as mentioned above in the examples 3-5 of a comparison, and the example of reference.

[0093] Next, true density was measured using the true-density measuring device about the lithium content multiple oxide of the examples 1-10 of this invention, the examples 1-6 of a comparison, and the example of reference. The result was shown in a table 3. In addition, the measurement error was  $\pm 0.03 \text{ g/cm}^3$  at the maximum.

[0094]

[A table 3]

	真密度 ( $\text{g/cm}^3$ )
実施例 1	4.74
実施例 2	4.72
実施例 3	4.68
実施例 4	4.65
実施例 5	4.62
実施例 6	4.57
実施例 7	4.75
実施例 8	4.76
実施例 9	4.80
実施例 10	4.82
比較例 1	4.20
比較例 2	4.38
比較例 3	4.83
比較例 4	4.90
比較例 5	4.46
比較例 6	4.65
参考例	4.61

[0095] In the lithium content multiple oxide of the examples 1-10 of this invention, true density became  $4.57 - 4.82 \text{ g/cm}^3$ , and true density became a three or more  $4.7 \text{ g/cm}^3$  big value especially in stoichiometric composition 1, i.e., the example which is  $-0.015 \leq x + \alpha \leq 0.015$ , an example 2, and examples 7-10 mostly. Especially, in the examples 8-10 which set the amount y of permutations in Element M to  $0.2 < y \leq 0.4$ , the three or more  $4.76 \text{ g/cm}^3$  biggest value was acquired.

[0096] On the other hand, the example 1 of a comparison which is the multiple oxide of the conventional prismatic crystal, and the example 2 of a comparison of the presentation [ stoichiometric composition ] substantially shifted were the small values of three or less [  $4.5 \text{ g/cm}^3$  ], and in the example 5 of a comparison and the example 6 of a comparison which became out of range [ the ratio of nickel and Mn / this invention ], in spite of having been stoichiometric composition mostly, true density fell as compared with the above-mentioned example 1, the example 2, and examples 7-10 of this invention. Furthermore, since homogeneity was inferior also in the lithium content multiple oxide of the example of reference with generation of an unusual appearance, or survival of an unreacted object, true density fell rather than the lithium content multiple oxide of an

example 1.

[0097] Here, although the true density of the lithium content multiple oxide of the example 3 of a comparison and the example 4 of a comparison was higher than the thing of the example of this invention, the multiple oxide of true density with which this is because  $\text{LiCoO}_2$  of about  $5.1 \text{ g/cm}^3$  generated as an unusual appearance, and true density shows it in a table 3 as a single phase was not necessarily obtained.

[0098] Next, discharge capacity was measured by the approach shown below about the lithium content multiple oxide of the examples 1-10 of this invention, and the examples 1-2 of a comparison.

[0099] Heated the N-methyl-2-pyrrolidone at 250 mass \*\*\*\*\* and 60 degrees C, the N-methyl-2-pyrrolidone was made to dissolve polyvinylidene fluoride in the polyvinylidene fluoride 20 mass section as a binder, and the binder solution was prepared. The carbon black 5 mass section and the graphite 25 mass section were added and stirred as an electric conduction assistant to 450 mass \*\*\*\*\* and a pan at this binder solution by having used the above-mentioned lithium content multiple oxide as positive active material, and the slurry-like coating was prepared. This coating was applied to both sides of aluminium foil with a thickness of 20 micrometers at homogeneity, after drying, pressing was carried out with the roller press machine, subsequently it judged, and average thickness produced 483mm wide and a 54mm long band-like positive electrode by 190 micrometers.

[0100] The separator which consists of a microporous polyethylene film with a thickness of 25 micrometers between each electrode has been arranged using the positive electrode produced as mentioned above and the negative electrode which consists of a lithium foil, the reference electrode of a lithium has been arranged, using the nonaqueous solution made to dissolve  $\text{LiPF}_6$  in the mixed solvent of the volume ratio 1:3 of ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate by the concentration of  $1.0 \text{ mols/dm}^3$  as the electrolytic solution, and the cell for discharge capacity assessment of a positive electrode was assembled.

[0101] Charged the above-mentioned cell to 4.3V by making current density to the area of a positive electrode into  $0.2 \text{ mA/cm}^2$ , it was made to discharge to 3.1V with the same current density, and discharge capacity was measured. The measured discharge capacity was shown in a table 4 as a value converted per unit mass ( $\text{mAh/g}$ ) of positive active material, and into per unit volume ( $\text{mAh/cm}^3$ ). In addition, the discharge curve of the positive electrode of the cell using the lithium content multiple oxide of an example 1, an example 6, an example 8, the example 1 of a comparison, and the example 2 of a comparison was shown in drawing 6.

[0102]

[A table 4]

正極活物質	放電容量	
	(mA h / g)	(mA h / cm <sup>2</sup> )
実施例 1	148	702
実施例 2	145	684
実施例 3	143	669
実施例 4	141	656
実施例 5	139	642
実施例 6	136	622
実施例 7	150	713
実施例 8	152	724
実施例 9	153	734
実施例 10	153	737
比較例 1	70	294
比較例 2	112	491

[0103] Although actuation with the high discharge potential beyond 3.5V is possible for the lithium content multiple oxide of the examples 1-10 of this invention and 136 - 153 mAh/g and a big discharge capacity were shown, in the examples 1 and 2 of a comparison, it was the discharge capacity of 130 or less mAh/g, and since true density was large, when the direction of the lithium content multiple oxide of this invention converted into the discharge capacity per unit volume, the difference became more remarkable.

[0104] Furthermore, in order to evaluate the property as a nonaqueous rechargeable battery of the above-mentioned lithium content multiple oxide, the nonaqueous rechargeable battery was produced with the following configurations.

[0105] (Example 11) The lithium content multiple oxide of an example 1 and an example 9 was independently used as positive active material, respectively, and the nonaqueous rechargeable battery was produced. The positive electrode applied the paste which mixed and produced the positive-active-material 92 mass section, the artificial-graphite 4.5 mass section, the carbon black 0.5 mass section, and the polyvinylidene fluoride 3 mass section on the aluminium foil base material, and obtained it by carrying out pressing after desiccation.

[0106] The negative electrode applied the paste which mixed and produced the natural-graphite 92 mass section, the low crystallinity carbon 3 mass section, and the polyvinylidene fluoride 5 mass section on the copper foil base material, and obtained it by carrying out pressing after desiccation.

[0107] The above-mentioned positive electrode and the negative electrode were wound through the separator with which thickness consists of a microporous polyethylene film which is 16 micrometers, and the cylindrical nonaqueous rechargeable battery of the capacity of 600mAh was produced as the electrolytic solution using what dissolved LiPF<sub>6</sub> in the mixed solvent of the volume ratio 1:2 of ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate by the concentration of 1.2 mols/dm<sup>3</sup>. In addition, the rate of a mass ratio of positive active material and a negative-electrode active material [(mass of positive active material) / (mass of a negative-electrode active material)] was set to 1.9.

[0108] (Example 12) The nonaqueous rechargeable battery was produced with the same configuration as an example 11 except having mixed the lithium content multiple oxide of an example 1 by 70 mass %, having mixed LiCoO<sub>2</sub> at a rate of 30 mass %, and having used as positive active material.

[0109] (Example 7 of a comparison) The nonaqueous rechargeable battery was produced with the same configuration as an example 11 except having used independently  $\text{LiCoO}_2$  currently used for the lithium content multiple oxide of the example 6 of a comparison, and the commercial nonaqueous rechargeable battery, and  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  as positive active material, respectively.

[0110] The cycle property and the elevated-temperature storage property were evaluated about the nonaqueous rechargeable battery of the above-mentioned example 11, an example 12, and the example 7 of a comparison. the discharge capacity after the 100 cycles to the discharge capacity in early stages of a cycle when a cycle property performs charge and discharge with the current value of 1C (600mA) -- [the capacity maintenance factor (%)] estimated comparatively. An elevated-temperature storage property is before and after storage, measured the discharge capacity when performing charge and discharge by change of the discharge capacity in the storage order when performing the storage trial which holds a cell for 20 days at 60 degrees C, i.e., the current value of 1C, and evaluated it by the rate [a capacity maintenance factor (%)] of the discharge capacity after the storage to the discharge capacity before storage. The result of such characterization was shown in a table 5.

[0111]

[A table 5]

[0112] Although thickness used 16 micrometers and a thin separator and the nonaqueous rechargeable battery of the example 11 using the lithium multiple oxide of this invention as positive active material and an example 12 was excellent in the cycle property and the elevated-temperature storage property The cycle property and the elevated-temperature storage property were inferior to the thing of this invention in the nonaqueous rechargeable battery of the example 6 of a comparison used as the presentation of this invention out of range, and the example 7 of a comparison using  $\text{LiCoO}_2$  used with the commercial nonaqueous rechargeable battery, or  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  as positive active material.

[0113] Moreover, when the cell of an example 11 and an example 12 was made to discharge by 2C (1200mA) and the property in high current discharge was investigated, by the cell of an example 12, the remarkable improvement in 573mAh(s) and a property was accepted to the discharge capacity of the cell of an example 11 having been 525mAh(s). This is because lithium content cobalt oxide was mixed and used for the lithium content multiple oxide of this invention.

[0114] (Example 13) The nonaqueous rechargeable battery was further produced as a negative-electrode active material using the ingredient which compound-ized Si and a carbonaceous ingredient. Si powder and an artificial graphite were mixed with the planet ball mill, it compound-ized, the obtained complex was sifted out, and it considered as the negative-electrode active material. Others produced the nonaqueous rechargeable battery with the same configuration as an example 11, using the lithium content multiple oxide of

an example 1 as positive active material. However, the rate of a mass ratio of positive active material and a negative-electrode active material was set to 6.6. By this cell, since the rate of a mass ratio of positive active material was raised by having used the high capacity ingredient as a negative-electrode active material, discharge capacity was able to be enlarged about 7% in the same size as an example 11.

[0115] About the above-mentioned nonaqueous rechargeable battery, when the discharge capacity in 2C discharge was measured, it was able to be set to 605mAh, and the cell which has the property excellent also in high current discharge was able to be realized. By having raised the rate of a mass ratio of positive active material, the load to the positive active material at the time of discharge is mitigated, and since the voltage drop decreased, this is considered.

[0116]

[Effect of the Invention] it explained above -- as -- this invention -- general formula  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{nickel}_{(1-x-y+\delta)}/2\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)}/2\text{MyO}_2$  -- [ -- however It is  $0 \leq x \leq 0.05$ ,  $0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ ,  $0 \leq y \leq 0.2$ , and  $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ . M -- Co -- or -- Co -- Ti -- Cr -- Fe -- Cu -- Zn -- aluminum -- germanium -- and -- Sn -- from -- becoming -- a group -- from -- choosing -- having had -- one -- a sort -- more than -- an element -- ] -- etc. -- expressing -- having -- a presentation -- having -- the stability of the crystal structure -- high -- the reversibility of charge and discharge -- good -- The lithium content multiple oxide and its manufacture approach of high density can be offered. By using the above-mentioned lithium content multiple oxide as positive active material, the configuration of the nonaqueous rechargeable battery which was excellent in endurance with high capacity is attained.

---

[Translation done.]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**